

**7月30日と、  
8月6日(火)  
の講義は、  
休講となります！**

**本日(7/23)が最後です**

# 成績の付け方

1 1点×出席点 - 20

(一昨年とは1 1点×出席点 - 40)

出席点 =

SUM (出席日数×小テスト点数)

小テスト点数は100%満点

3行ルール、遅刻等で減点あり

# 公休申請について

メールで申告すること  
締切は、7月26日（金）

体調不良などについても相談すること。  
こちらからの返事は、講義終了後一括して行うので、気長に待つこと。  
8月6日を過ぎても何も連絡がない場合は、もう一度請求して下さい。

# 微粒子合成化学・講義 2019

# 触媒と反応速度

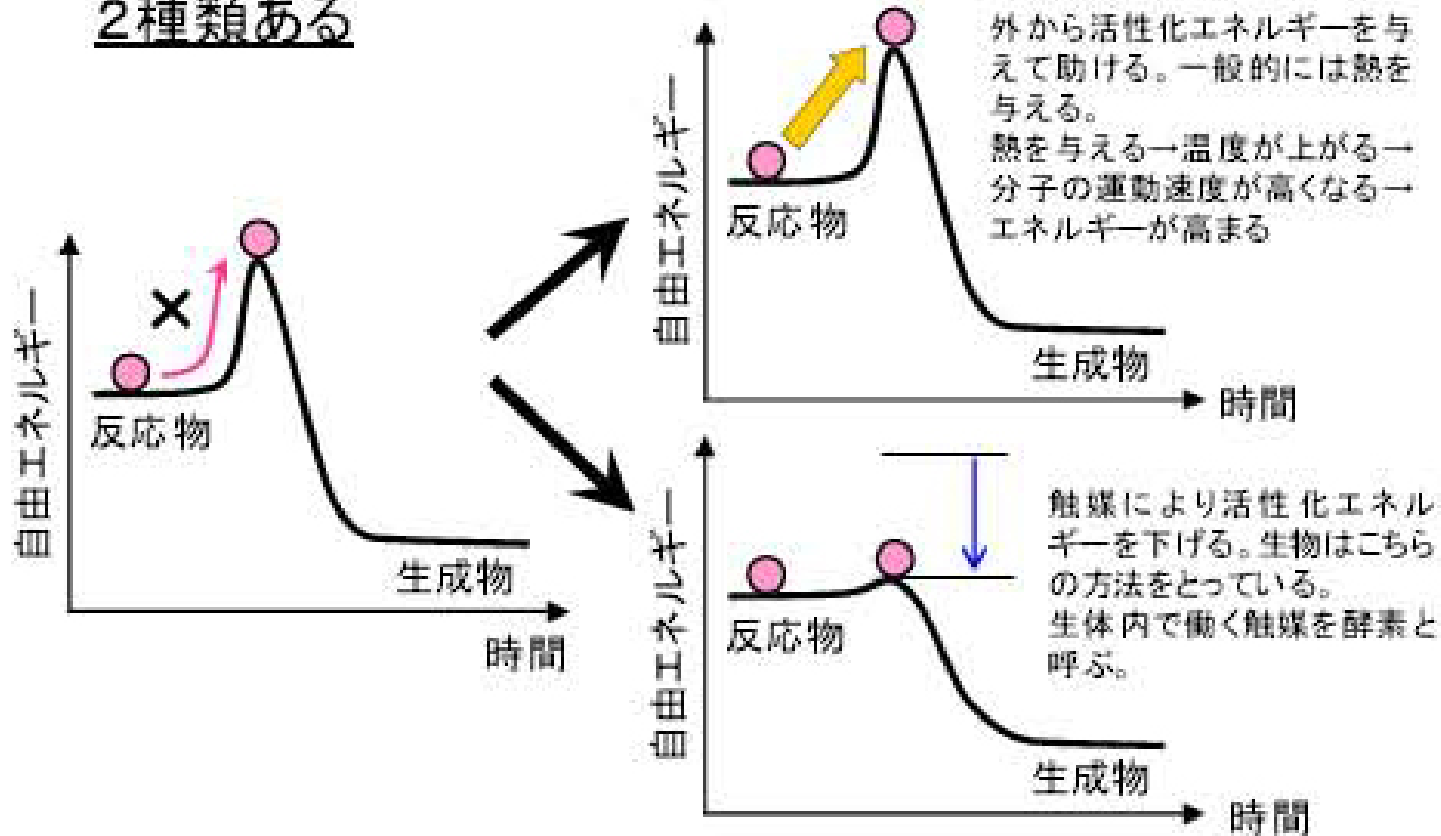
村松淳司

<http://kogi.mura.site/>

**E-mail: [mura@tohoku.ac.jp](mailto:mura@tohoku.ac.jp)**

# 触媒とは

活性化エネルギーの高い反応を進める方法は  
2種類ある

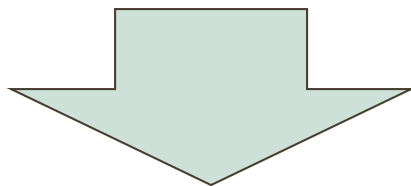


# 触媒

- **工業触媒**
  - 活性、選択性、寿命、作業性
- **触媒設計**
  - 表面制御
  - バルク制御
- **表面制御**
  - 金属触媒→金属種、価数、組成、粒径など
    - 担体効果、アンサンブル効果、リガンド効果

# 活性

- **活性点1つあたりのturnover frequency**
  - 1サイトあたりの表面反応速度
- **触媒材料全体としての活性**



触媒全体の活性は全表面積に依存  
しかし、構造に強く依存する場合もある(後述)

# 寿命

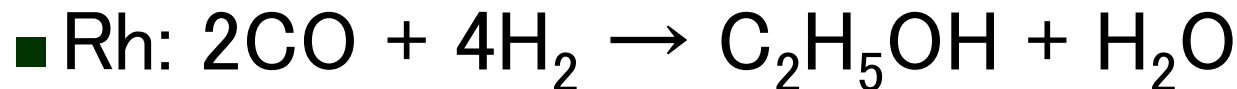
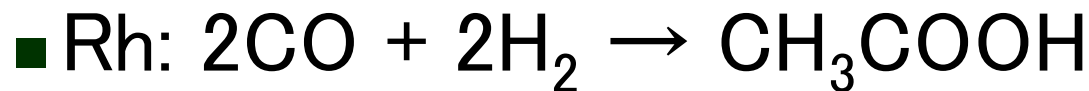
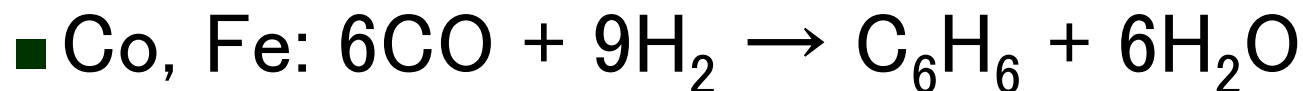
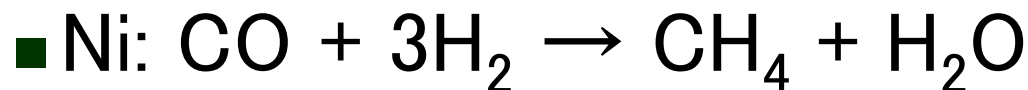
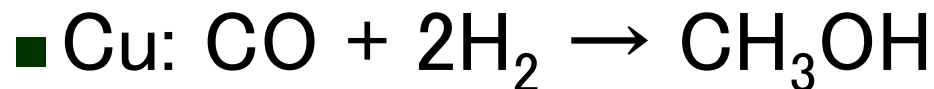
## ■ 触媒寿命

- 同じ活性選択性を持続する
- 工業的には数ヶ月から1年の寿命が必要
- 失活
  - 主にシントリングや触媒物質自身の変化



## ■ 特定の反応速度だけを変化させる

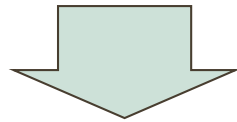
– COの水素化反応



– 反応条件にも左右される

# 触媒設計

- **表面情報の正確な把握**
- **精密な表面機能制御**



- **局所構造制御と評価が重要**

# 触媒の分類

## ■ 均一系触媒

- 反応物、生成物と同じ相
- 例： 酢酸合成のロジウム触媒
  - 液相均一系 触媒も液体

## ■ 不均一系触媒

- 相が違ふもの
- 例： 固体触媒
  - 担持触媒、無担持触媒

# 担持金属触媒

## ■ 担体

- 金属酸化物が多い
- 細孔が発達しているものが多い
- 機械的強度に優れている

## ■ 触媒金属

- 担体上に担持、分散
- 数nm程度の大きさが理想とされる
- 実際は5～50nm程度の場合が多い

# 構造敏感・構造鈍感

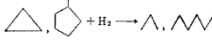
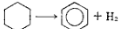
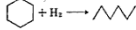
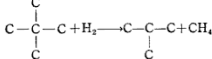
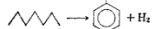
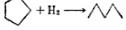
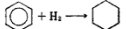
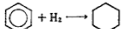
## 構造鈍感

- 表面積が大きくなる効果のみ現れる

## 構造敏感

- 触媒活性は粒径に依存
  - 粒径が小さいほど大きい
  - 粒径が大きいほど大きい
  - ある粒径で最大となる

表 1 ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

<b>I型 (TOF は粒径に依存しない)</b>	
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_8$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b)</sup>
	Pt/SiO <sub>2</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c)</sup>
	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d)</sup>
<b>II型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)</b>	
$\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$	Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>e)</sup> , Pt-black <sup>f)</sup>
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$	Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup>
	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>h)</sup>
	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>i)</sup>
	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>j)</sup>
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>k)</sup>
<b>III型 (TOF は粒径が小さいほど小さい)</b>	
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>l)</sup>
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>m)</sup>
$\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>n)</sup>
	Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>o)</sup>
$\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$	Ni/SiO <sub>2</sub> <sup>p)</sup>
$\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_m$	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>q)</sup> , Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>r)</sup>
$\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Rh/SiO <sub>2</sub> <sup>s)</sup>
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$	Fe/MgO <sup>t)</sup>
<b>IV型 (TOF はある粒径で最大となる)*</b>	
$\text{H}_2 + \text{D}_2 \longrightarrow 2\text{HD}$	Pd/C, Pd/SiO <sub>2</sub> (13 Å) <sup>u)</sup>
	Ni/SiO <sub>2</sub> (12 Å) <sup>v)</sup>
	Rh/SiO <sub>2</sub> (18 Å) <sup>w)</sup>

\* ( ) 内は最大の TOF を与える粒径。

文献) : a) *Adv. Catal.*, 20, 153, b) *J. Catal.*, 5, 111 (1966), c) *J. Catal.*, 6, 92 (1966); 85, 530 (1984), d) *J. Catal.*, 5, 471 (1966), e) *J. Phys. Chem.*, 70, 2257 (1966), f) *J. Phys. Chem.*, 67, 841 (1963), g) *J. Catal.*, 56, 21 (1979), h) 5th I.C.C., 695 (1972), i) *J. Catal.*, 11, 35 (1968), j) 4th I.C.C., 286 (1971), k) *Chem. Lett.*, 1968, 265, l) *Hi. Catal.*, 1975, 1646, m) *J. Catal.*, 53, 365 (1978), n) *J. Catal.*, 53, 414 (1978), o) *J. Catal.*, 68, 419 (1981); 87, 27 (1984), p) *J. Catal.*, 65, 335 (1980), q) *J. Catal.*, 51, 385 (1978); 75, 251 (1982); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 938 (1984), r) *J. Catal.*, 85, 78 (1984), s) *Chem. Lett.*, 1984, 1607, t) *J. Catal.*, 37, 513 (1975), u) *日化*, 1984, 1011, v) 5th I.C.C., 671 (1972), w) *J. Catal.*, 69, 180 (1981).

# 吸着が始まり

- **物理吸着**
  - 弱い吸着：必ず自然界にある
- **化学吸着**
  - 強い吸着：化学結合を伴う

# Table 化学吸着と物理吸着

吸着特性	化学吸着	物理吸着
吸着力	化学結合	ファン・デル・ワールス力
吸着場所	選択性あり	選択性なし
吸着層の構造	単分子層	多分子層も可能
吸着熱	10～100 kcal/mol	数kcal/mol
活性化エネルギー	大きい	小さい
吸着速度	遅い	速い
吸着・脱離	可逆または非可逆	可逆
代表的な吸着の型	ラングミュア型	BET型

# 化学吸着

- **解離吸着**

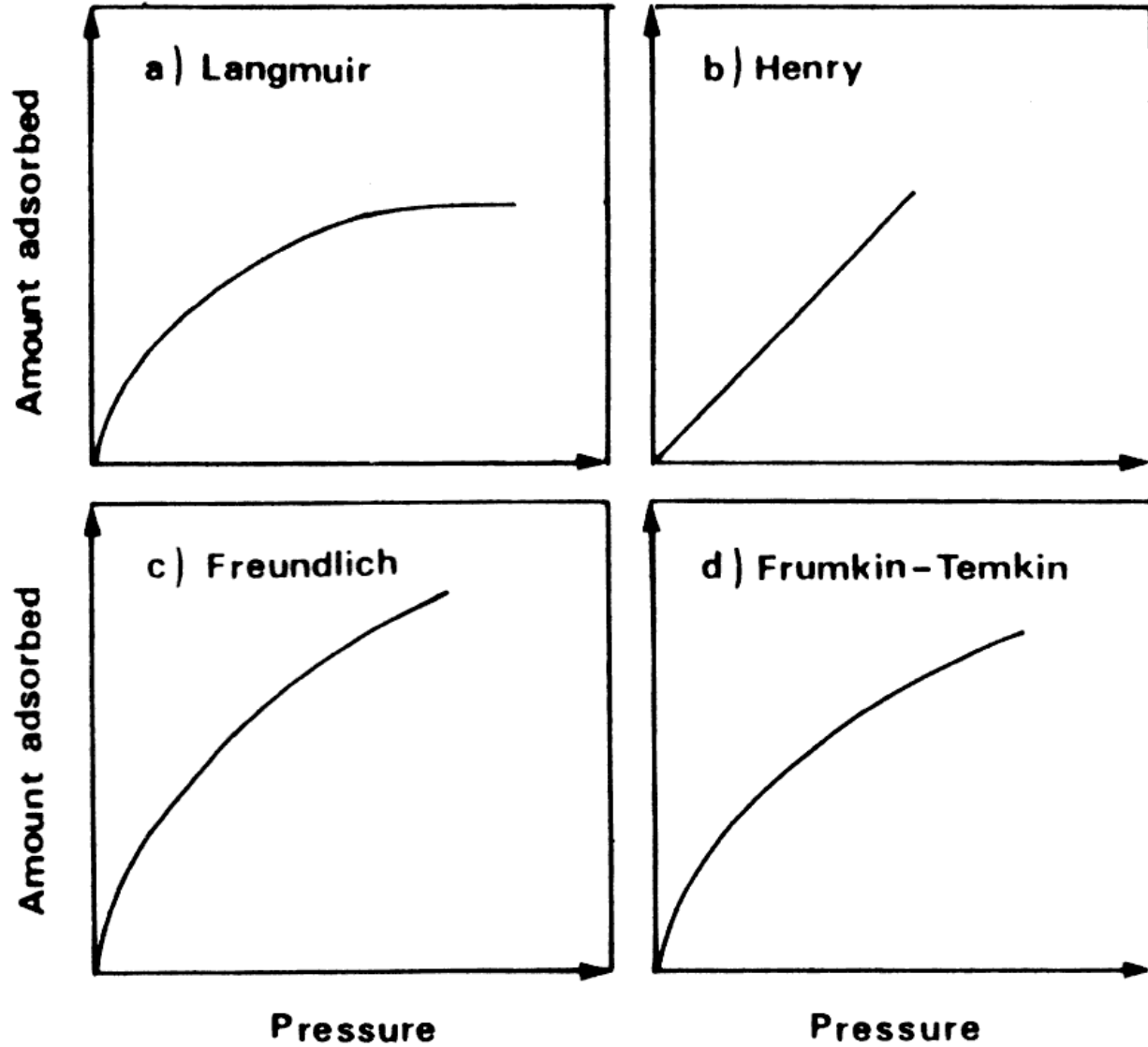


- **非解離吸着**





# 吸着等温線



# 吸着等温式

- **Langmuir**

$$v = \frac{abp}{1 + ap}$$

$$v = \frac{ab\sqrt{p}}{1 + a\sqrt{p}}$$

$$\theta / (1 - \theta) = ap$$

$$\theta / (1 - \theta) = a\sqrt{p}$$

$p$ : 吸着平衡圧

$v$ : 吸着量

$b$ : 飽和吸着量

$\theta = v / b$

- **Henry**

$$\theta = ap$$

$\theta \ll 1$  のときに相当

- **Freundlich**

$$v = ap^{1/n} \quad (1 < n < 10)$$

- **Frumkin-Temkin**

$$v = A \ln Bp$$

# 吸着等温式

## ■ Langmuir

- ほとんどの化学吸着が該当する
- 吸着熱は吸着量に無関係であるのが理論であるが、必ずしも理論には合わない場合がある

## ■ Henry

- 直線的に吸着量が増加する式だが実際にはLangmuir型の一部とされている場合が多い

## ■ Freundlich

- 吸着熱は  $\ln v$  (吸着量) と直線関係にある
- 中間部分はLangmuir型に近いので見極めが難しい

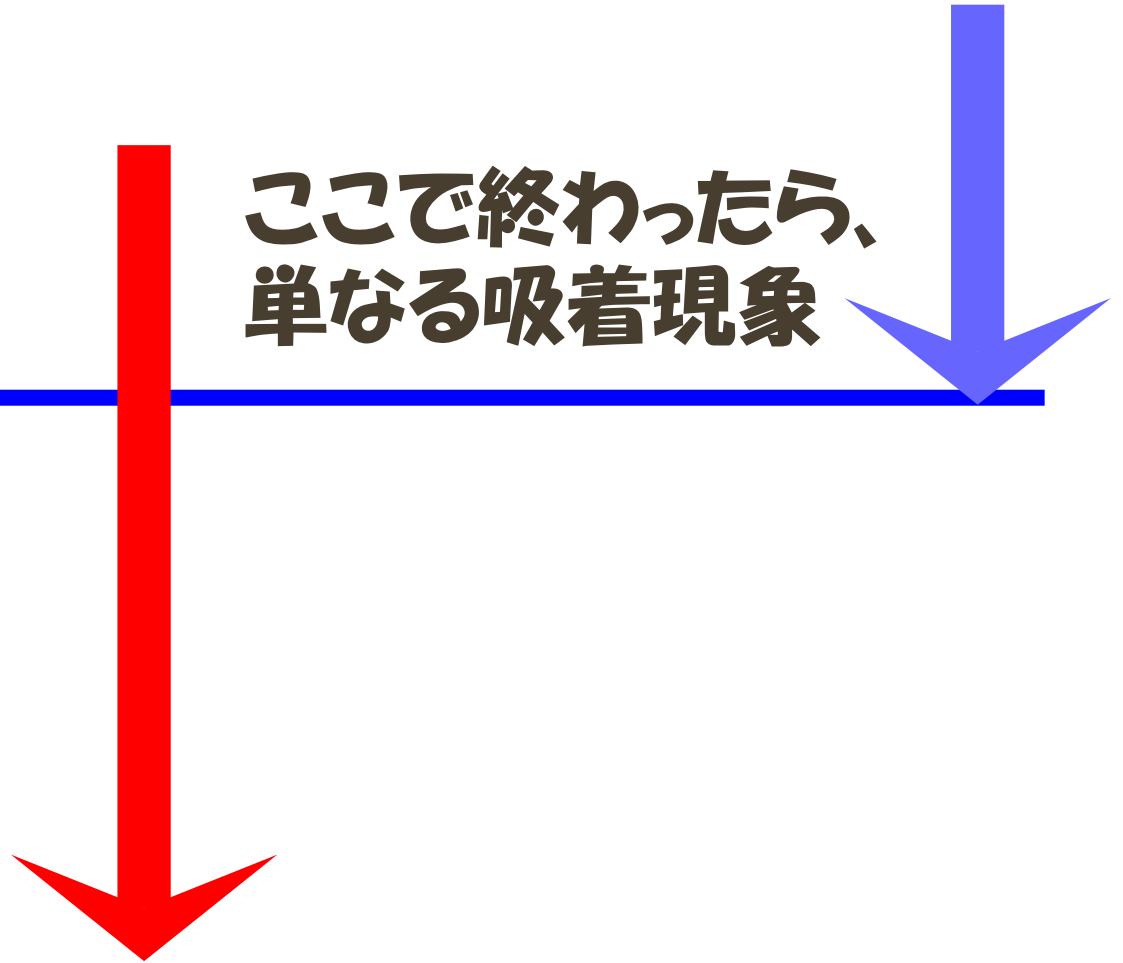
## ■ Frumkin-Temkin

- 金属鉄上へのアンモニアや窒素吸着で提出された特殊なケース
- 吸着熱は吸着量とともに直線的に減少する

# 触媒反応

- 物理吸着
- 化学吸着
- 表面反応
- 脱離

ここで終わったら、  
単なる吸着現象

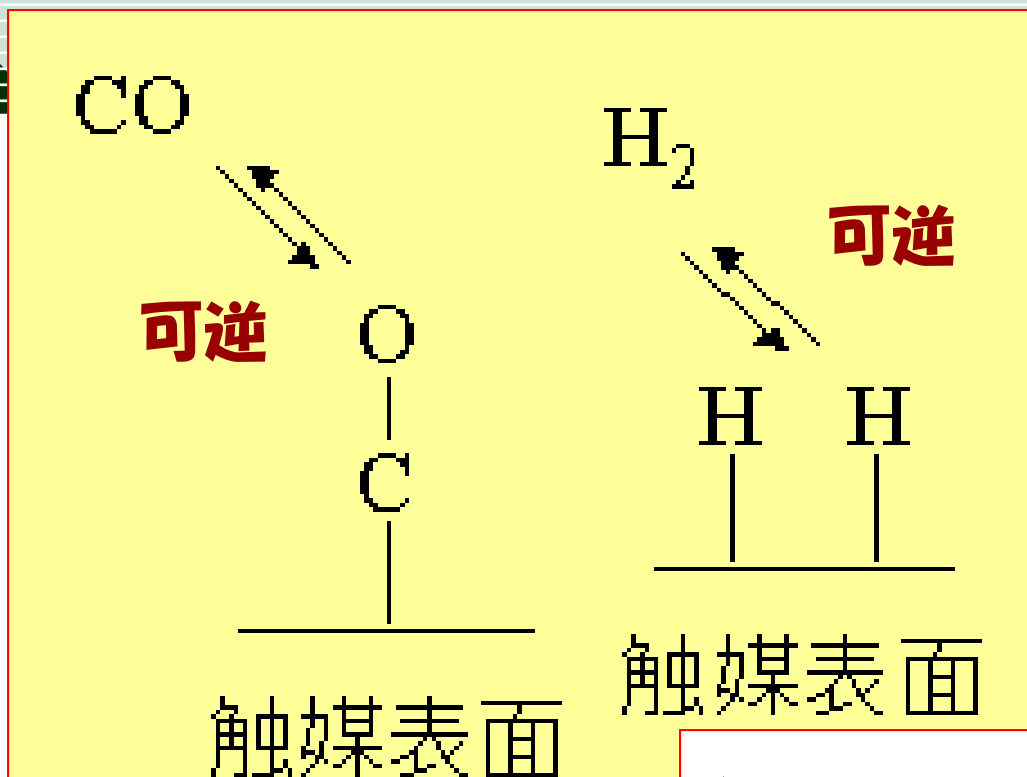


# 例：メタノール合成反応

- 合成ガスからメタノールを合成する反応



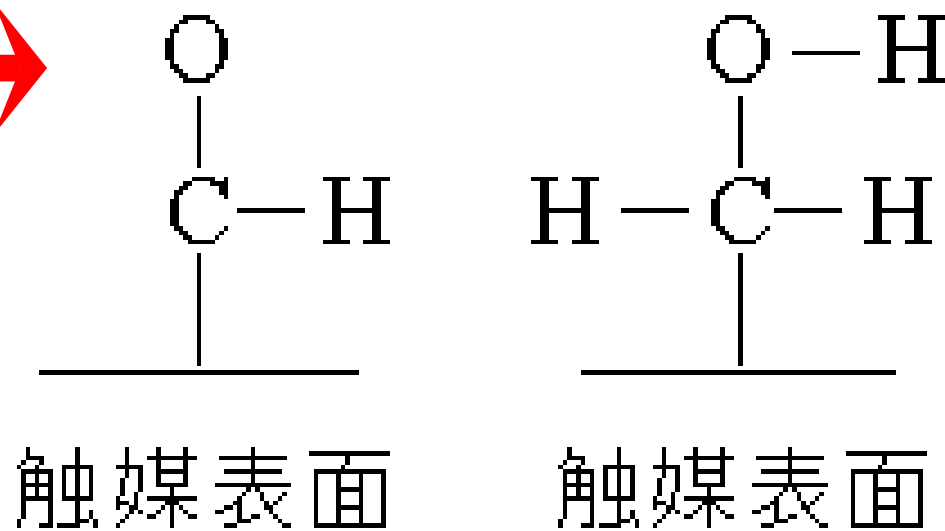
ポイントはC=O間の非解離。H-H間の解離



物理吸着  
→ 化学吸着

**CH<sub>3</sub>OH**

不可逆  
表面反应



# 表面反応

- **不可逆過程が多い**
  - 逆反応が圧倒的に不利な場合
- **表面反応が律速段階になる場合が多い**
  - 表面反応にも多くの段階がある
  - どこが律速段階か、は、アレニウスプロットで知ることができる

# 例：メタノール合成

- 合成ガスからメタノールを合成する反応



**CO**ガス→**CO**(化学吸着)

**H<sub>2</sub>**ガス→**H<sub>2</sub>**(化学吸着)→**2H**(解離吸着)

**CO**(吸着)+**H**→**CHO**(吸着) <律速段階>

**CHO**(吸着)+**H**→**CH<sub>2</sub>O**(吸着)

**CH<sub>2</sub>O**(吸着)+**H**→**CH<sub>3</sub>O**(吸着)

**CH<sub>3</sub>O**(吸着)+**H**→**CH<sub>3</sub>OH**(吸着)

**CH<sub>3</sub>OH**(吸着)→(脱離)**CH<sub>3</sub>OH**



# 活性化エネルギー

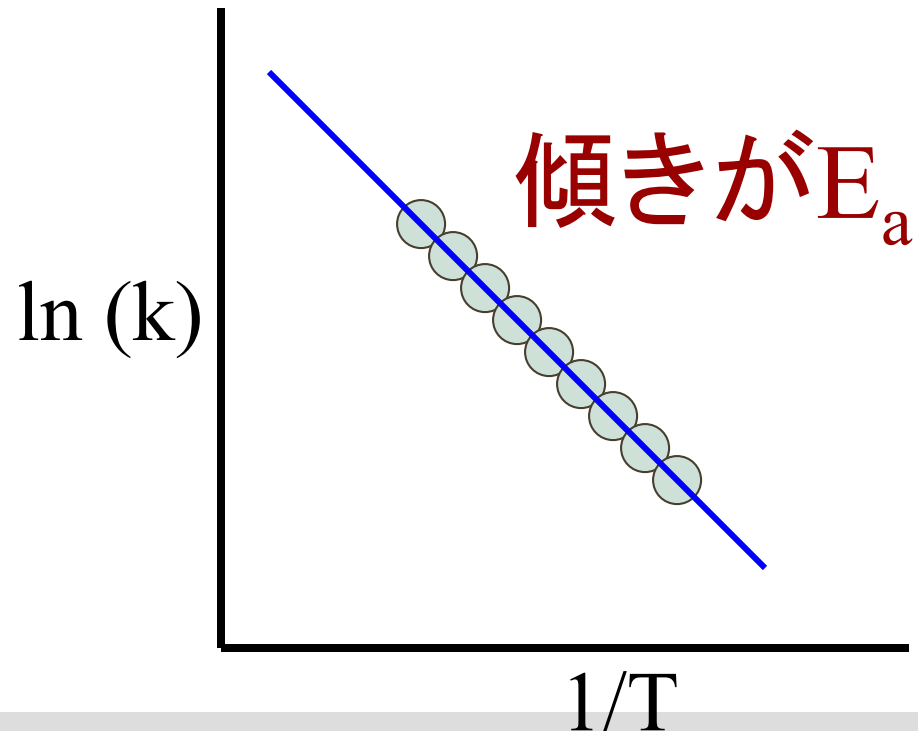
- **アレニウスの式**  
**反応速度定数  $k$**

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

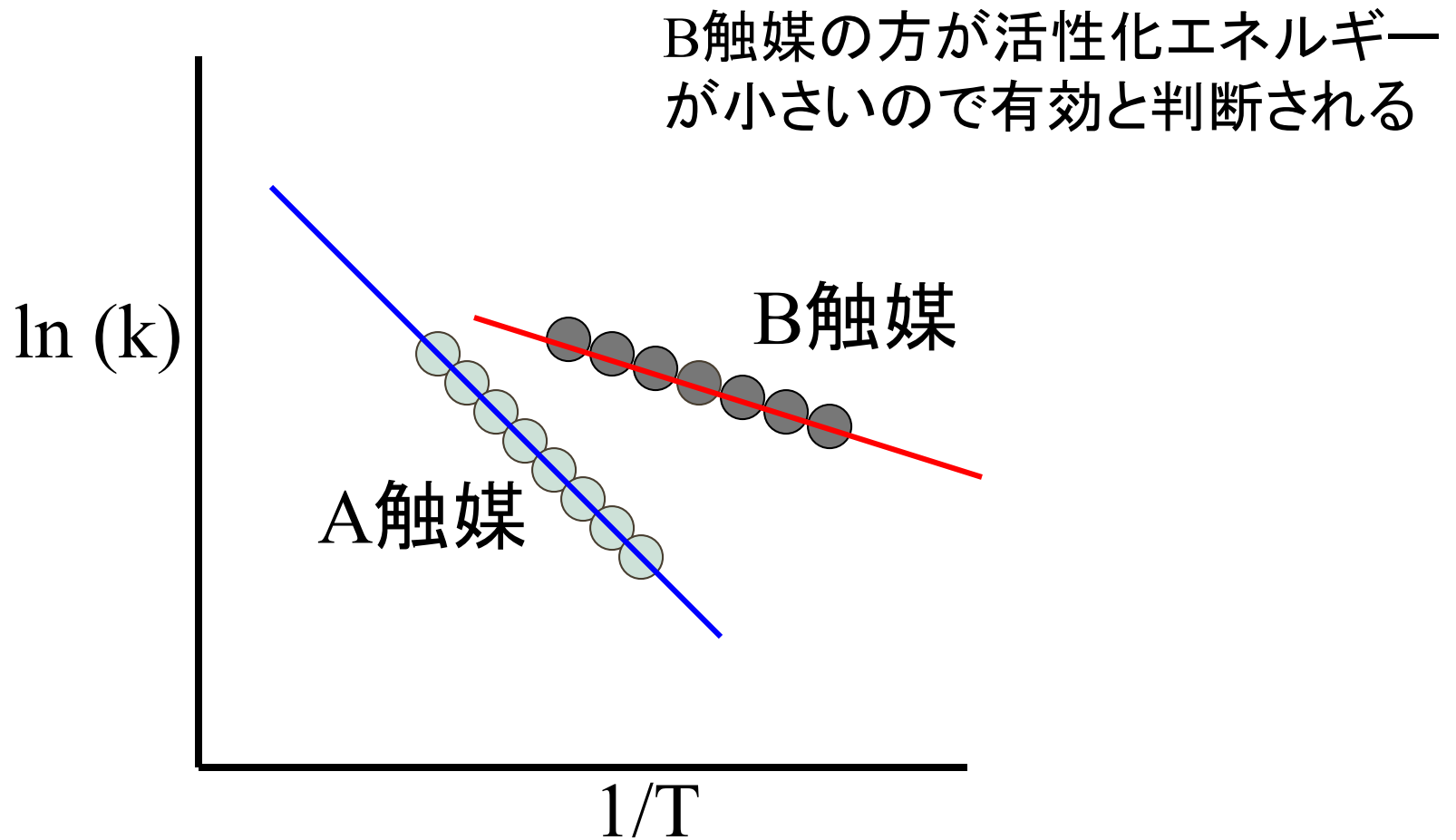
- ここで、 $A$  は頻度因子、 $E$  は活性化エネルギーである。この式は異なる温度での速度定数がわかれば、活性化エネルギーを求めることを示している。
- アレニウスの式は、ボルツマン分布の式と同じ形をしていることが重要である。活性化エネルギーは、反応が起きる途中の、中間体になるためのエネルギーであるが、その中間体の存在する割合が、反応速度を支配していると言っていることを示している。
- 反応速度の解析は、様々な物質が共存するような反応において、反応のメカニズムを解明する上で、重要となる

# 見かけの活性化エネルギー

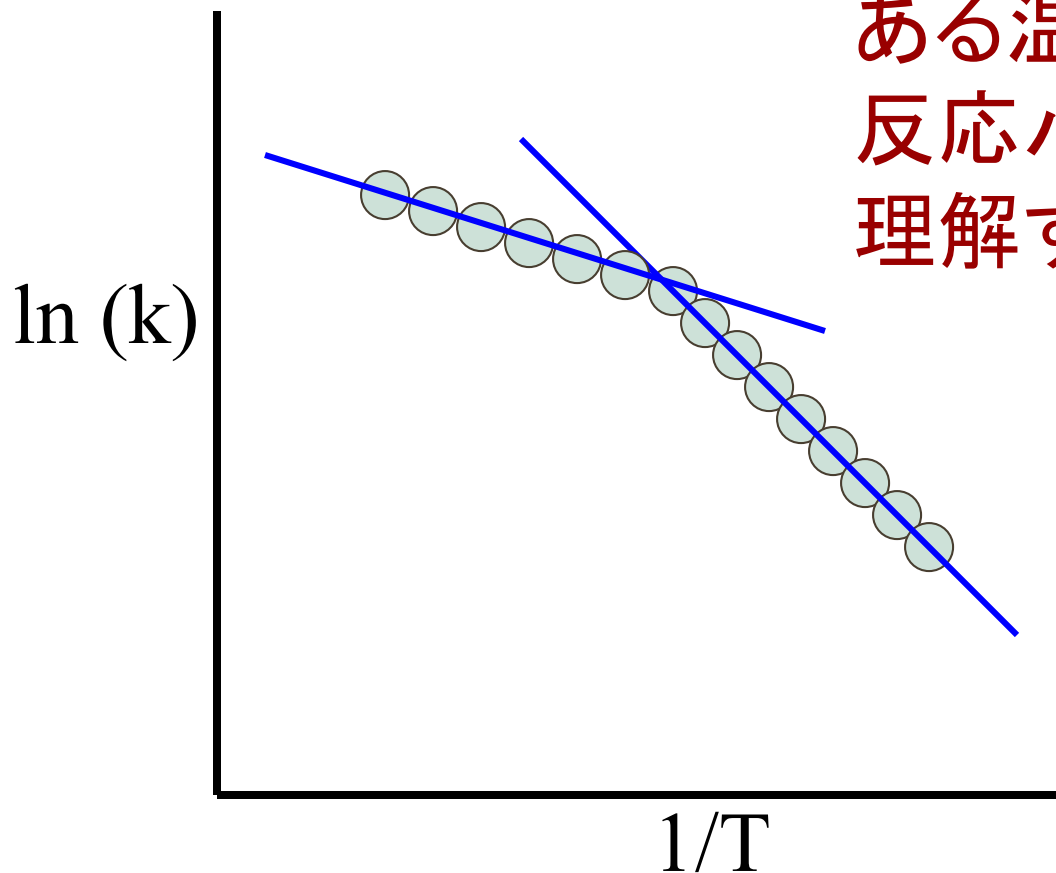
- 実験データから、 $\ln(k)$ =y軸、と $1/T$ =x軸のプロットをすると、傾きが $E_a$ =活性化エネルギーとなる



# 触媒の働き

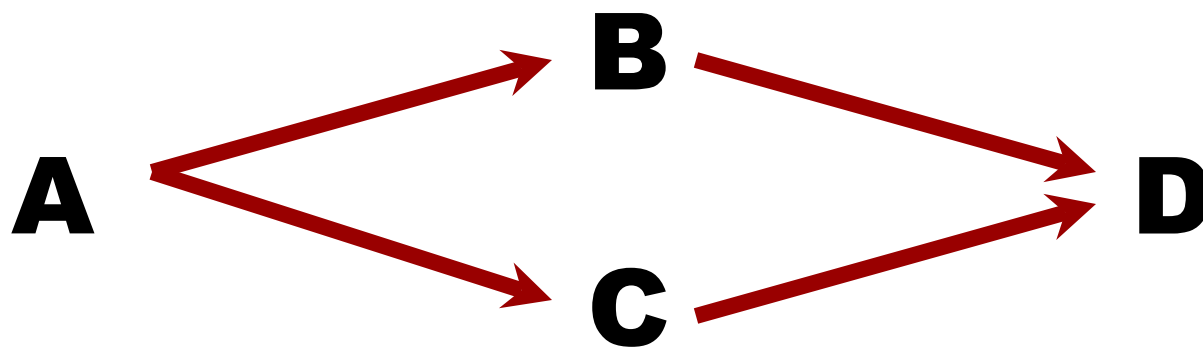


# 活性化エネルギーが変わる？



ある温度領域で  
反応パスが変わったと  
理解すべき

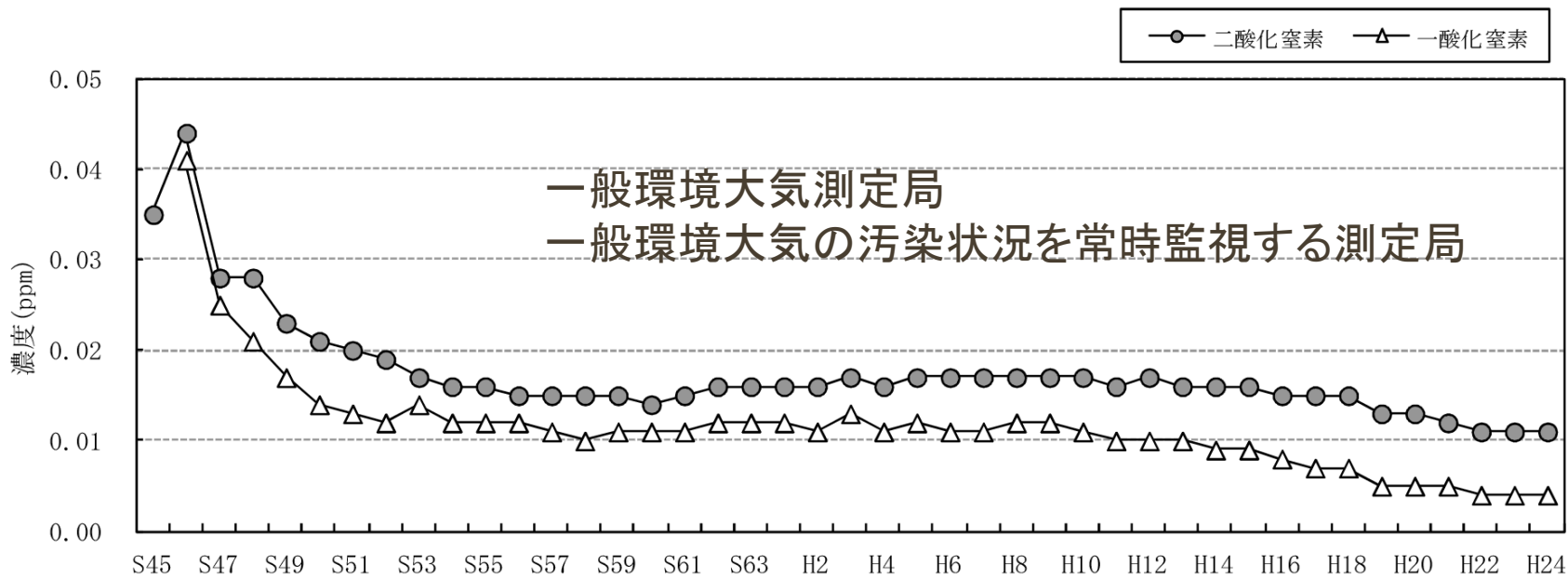
# 反応のパス



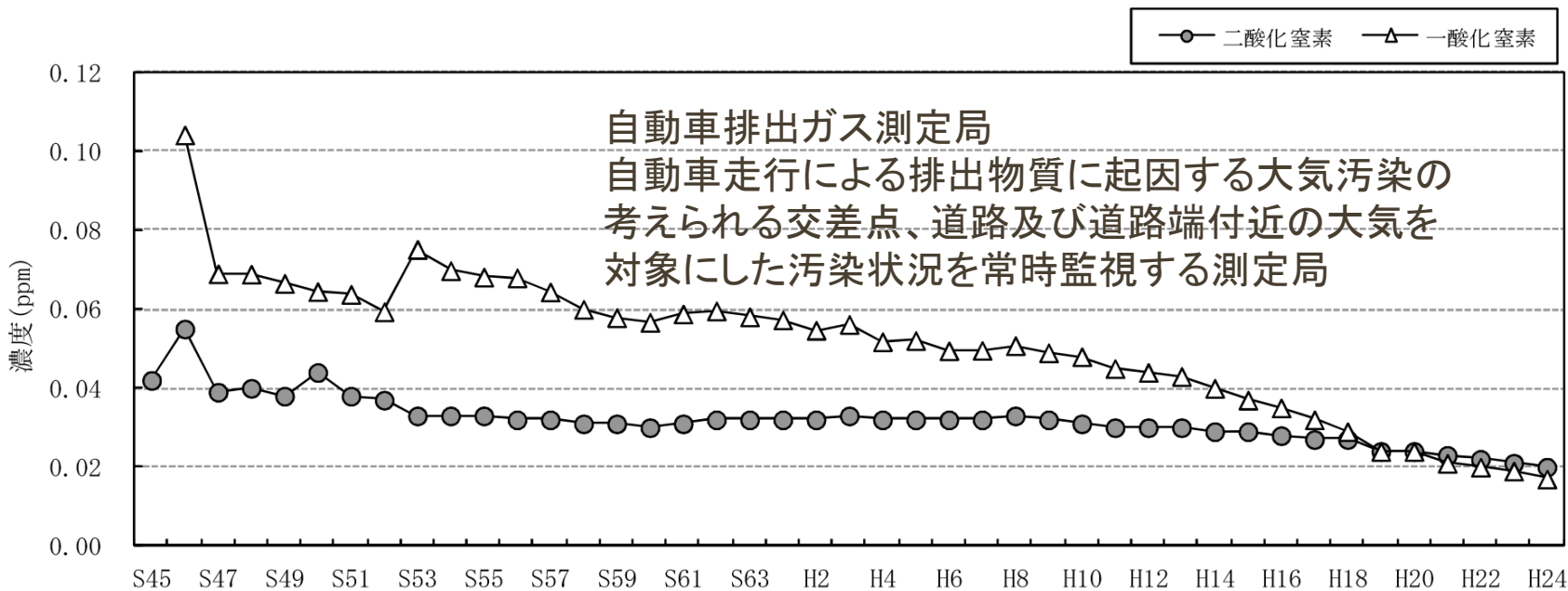
律速段階が変わると活性化エネルギーは変わる

# 自動車触媒

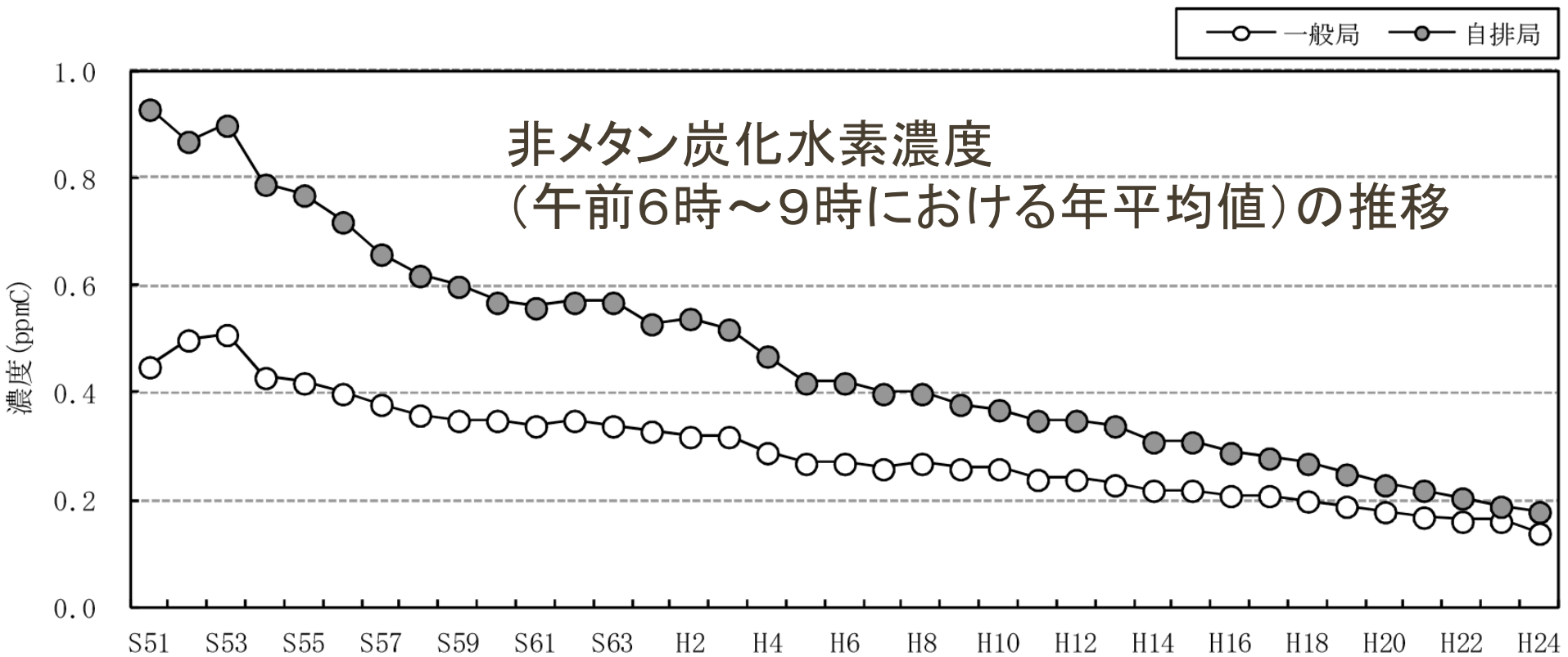
- 現在、アルミナをベースとし白金、パラジウム、ロジウムを加えた三元触媒が主。
- 酸素の吸収脱離のためのセリアを助触媒として使用
- ロジウムは窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の還元能力が高く、白金とパラジウムは炭化水素(HC)と一酸化炭素(CO)の酸化能力が高い。
- ガソリンエンジンの排ガス組成ではHC、CO、 $\text{NO}_x$ のバランスがとれているため、HCとCOの酸化反応と $\text{NO}_x$ の還元反応を同時に行わせることができる。



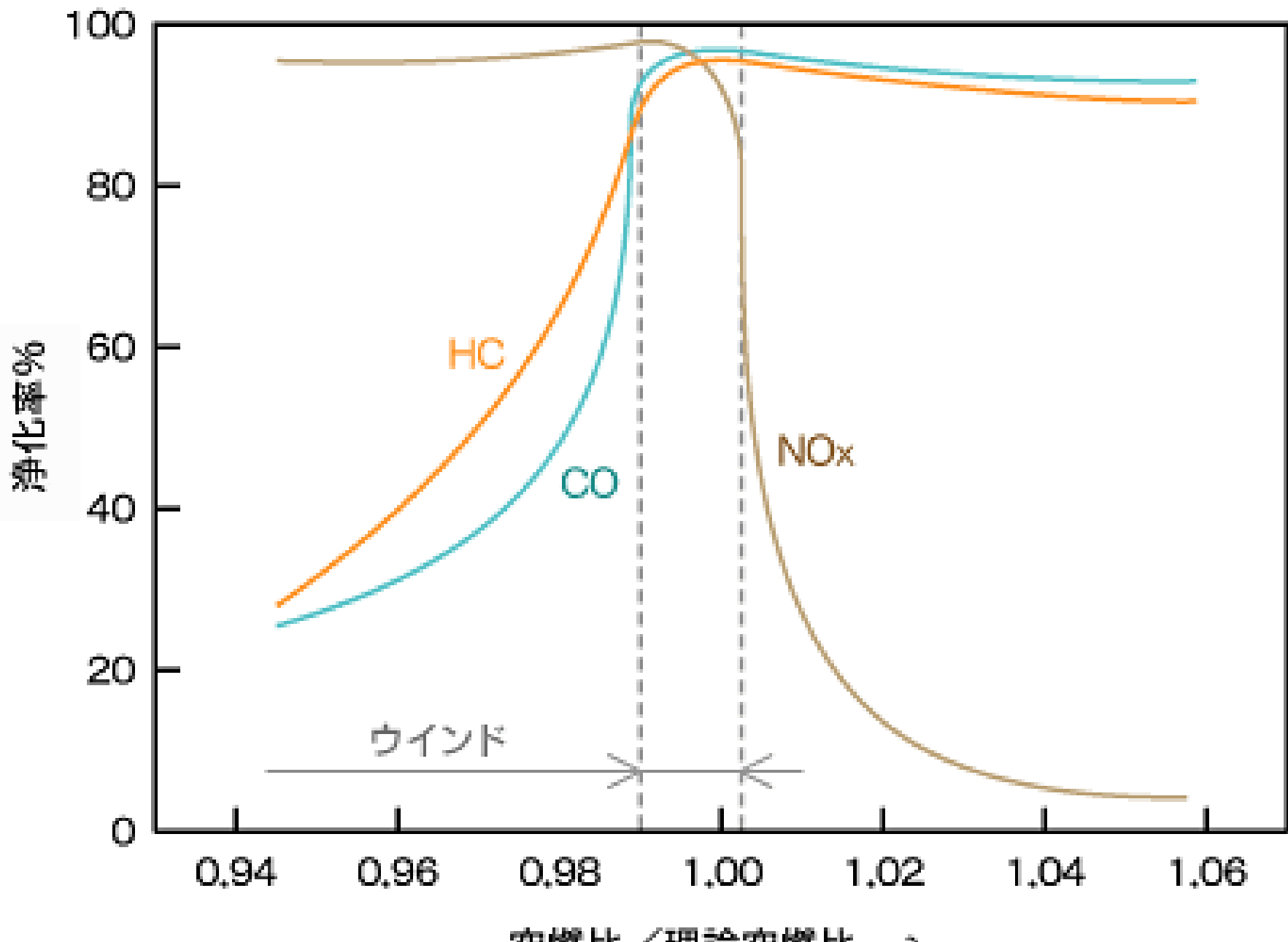
(自排局)



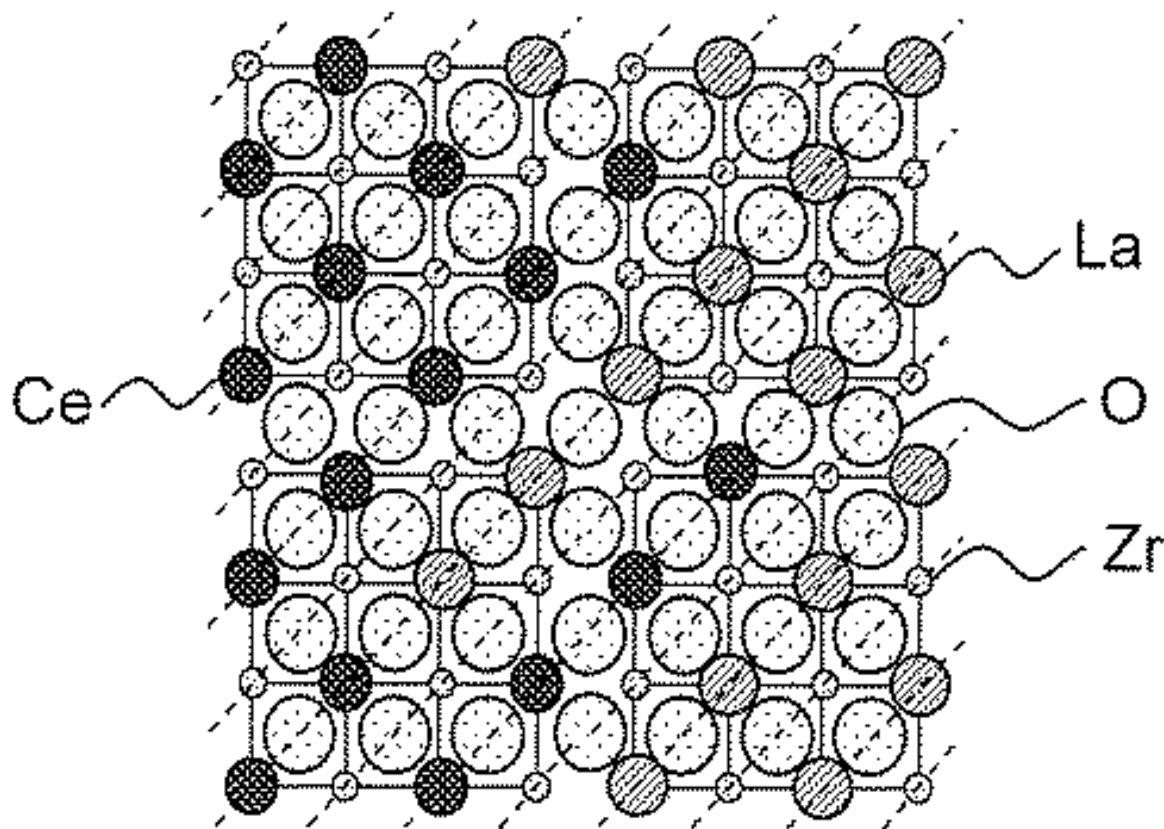
# HC量の変化



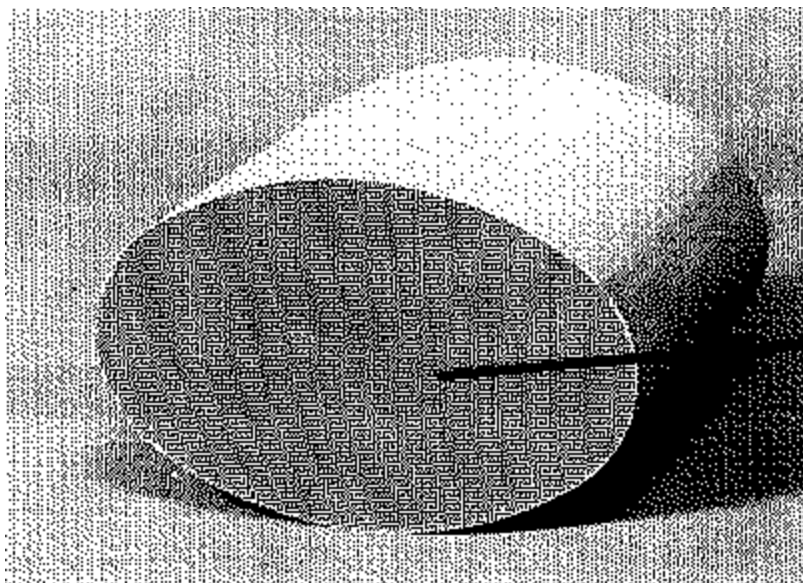




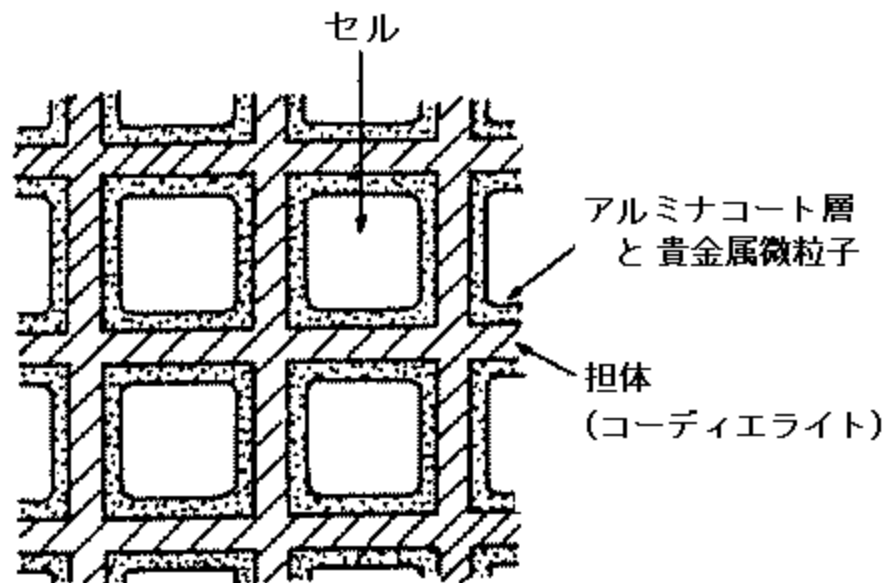
# 「パイロクロア型酸素貯蔵材料」開発 (豊田中央研究所ほか)



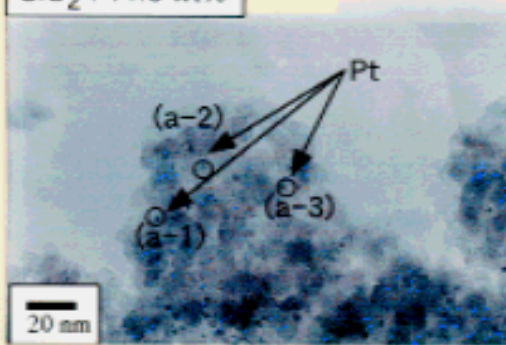
# 自動車触媒



コーディエライトハニカム担体



SiO<sub>2</sub> : 11.6 wt%

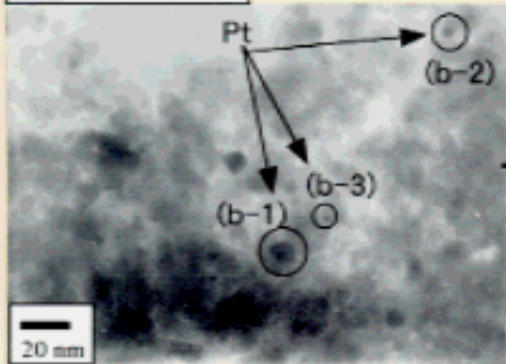


homogeneous

(a-1) : 5.1 nm  
(a-2) : 3.2 nm  
(a-3) : 3.1 nm

←  
θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
like

SiO<sub>2</sub> : 20.8 wt%

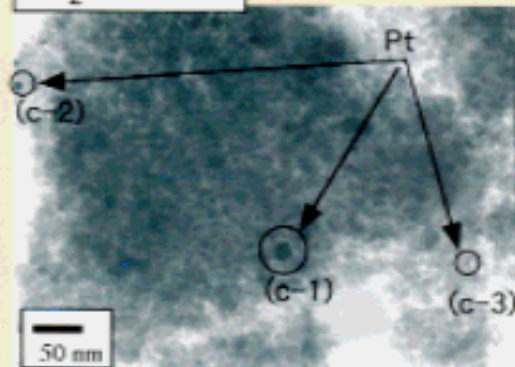


(b-1) : 13.0 nm  
(b-2) : 5.4 nm  
(b-3) : 2.7 nm

inhomogeneous

←  
SiO<sub>2</sub>  
like

SiO<sub>2</sub> : 29.2 wt%



(c-1) : 20 nm  
(c-2) : 12 nm  
(c-3) : 6.8 nm

Pt粒子

## 三元触媒システム トヨタ自動車 1977



当時、世界一厳しい53年排出ガス規制に対応するため同時に酸化・還元処理する三元触媒装置。1977年、EFI方式のM-EU型エンジンに採用されクラウンに搭載された量産システムとしては世界初。

三元触媒式の排出ガス浄化装置は、電子燃料噴射(EFI)エンジンに装備され、CO、HC、NO<sub>x</sub>の3成分を一つの触媒で同時に酸化・還元処理する。そのためには、燃料噴射量を空気量に応じて常に理論空燃比(重量比で14.7)に制御する必要があり、三元触媒に入る排出ガス中の酸素量をO<sub>2</sub>センサーで検知し、酸素量に応じた燃料噴射量をコンピュータによって算出、制御する。

当時の三元触媒は白金ロジウム系を使用したペレットタイプで、直径2~4mmの粒状のセラミックスの表面に活性成分が担持され、1gあたりの表面積は50~150にm<sup>2</sup>達した。多数の粒状セラミックスは金属ケース(触媒コンバーター)に収められ、エキゾーストマニホールドとマフラーの中間の排気管に装備された。

## 市販ガソリン車に装着されている排ガス浄化触媒の金属組成と比表面積

	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E	Sample F	Sample G	Sample H	Sample J
Pt (wt%)	0.108	0.508	0.0960	< MLD*	0.381	< MLD	0.31	< MLD	0.25
Rh (wt%)	0.0238	0.0275	0.0275	< MLD	0.0790	0.0232	0.061	< MLD	0.056
Pd (wt%)	< MLD	Trace	0.323	< MLD	< MLD	0.0732	0.003	< MLD	< MLD
Ir (wt%)	< MLD	< MLD	< MLD	0.086	< MLD	< MLD	-	0.12	-
Ce (wt%)	6.68	6.23	3.07	Trace	5.78	4.53	1.92	< MLD	3.96
Ba (wt%)	0.751	6.35	0.00177	8.3	0.00500	2.03	4.54	Trace	-
Zr (wt%)	0.0391	0.874	4.16	0.018	0.0497	1.91	5.28	0.14	1.02
Cu (wt%)	< MLD	< MLD	< MLD	Trace	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD
Cs (wt%)	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	-	-	-
La (wt%)	0.233	2.21	0.857	Trace	0.0117	0.689	0.28	< MLD	< MLD
Ti (wt%)	0.265	0.266	0.262	0.29	0.268	0.244	7.41	6.02	0.28
Fe (wt%)	0.350	1.91	0.282	0.47	0.742	0.296	0.11	0.44	0.36
Ni (wt%)	0.661	0.0408	0.590	Trace	< MLD	0.0340	< MLD	< MLD	< MLD
Ca (wt%)	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	0.11	0.06	0.04
Cr (wt%)	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	-	-	-
Mn (wt%)	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	< MLD	< MLD	< MLD
Pr (wt%)							0.044	< MLD	< MLD
Nd (wt%)							0.016	< MLD	< MLD
Mg (wt%)							4.38	7.78	6.24
Zn (wt%)							< MLD	0.28	< MLD
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	74.88	30.6	22.56	2.78	24.61				

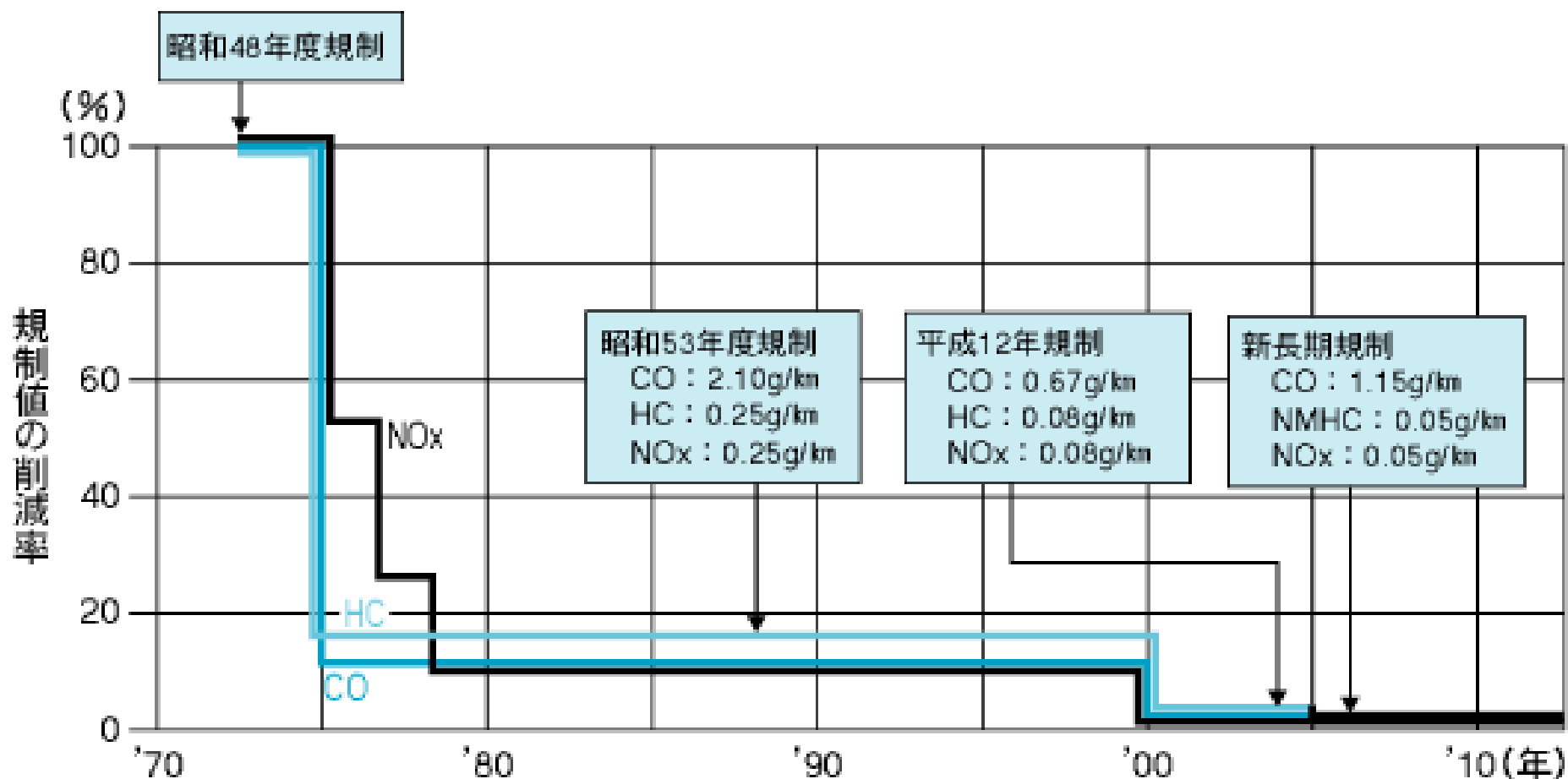
\*: MLD : 検出限界 (金属によって 0.001 ~ 0.01wt%の範囲で異なる。)

## 触媒活性試験結果

Sample No.	ベンゼン					トルエン				
	CO <sub>2</sub> 触媒燃焼開始温度 (°C)	HC 触媒燃焼開始温度 (°C)	最高 NO 転換率 (%)	最高 NO 転換率を示す温度 (°C, TNO)	TNO における N <sub>2</sub> O 選択性 (%)	CO <sub>2</sub> 触媒燃焼開始温度 (°C)	HC 触媒燃焼開始温度 (°C)	最高 NO 転換率 (%)	最高 NO 転換率を示す温度 (°C, TNO)	TNO における N <sub>2</sub> O 選択性 (%)
A	305	300	32	340	40					
B	265	265	43	290	31					
C	285	285	28	310	5					
D	390	390	99	425	0					
E	280	280	45	300	29					
F	310	305	10	335	22					
G	445	460	8	430	4	280	280	12	310	29
H	365	365	100	390	0	360	360	100	400	0
I	270	265	42	300	52	280	280	50	300	52
J	260	260	46	295	50	280	280	48	310	45

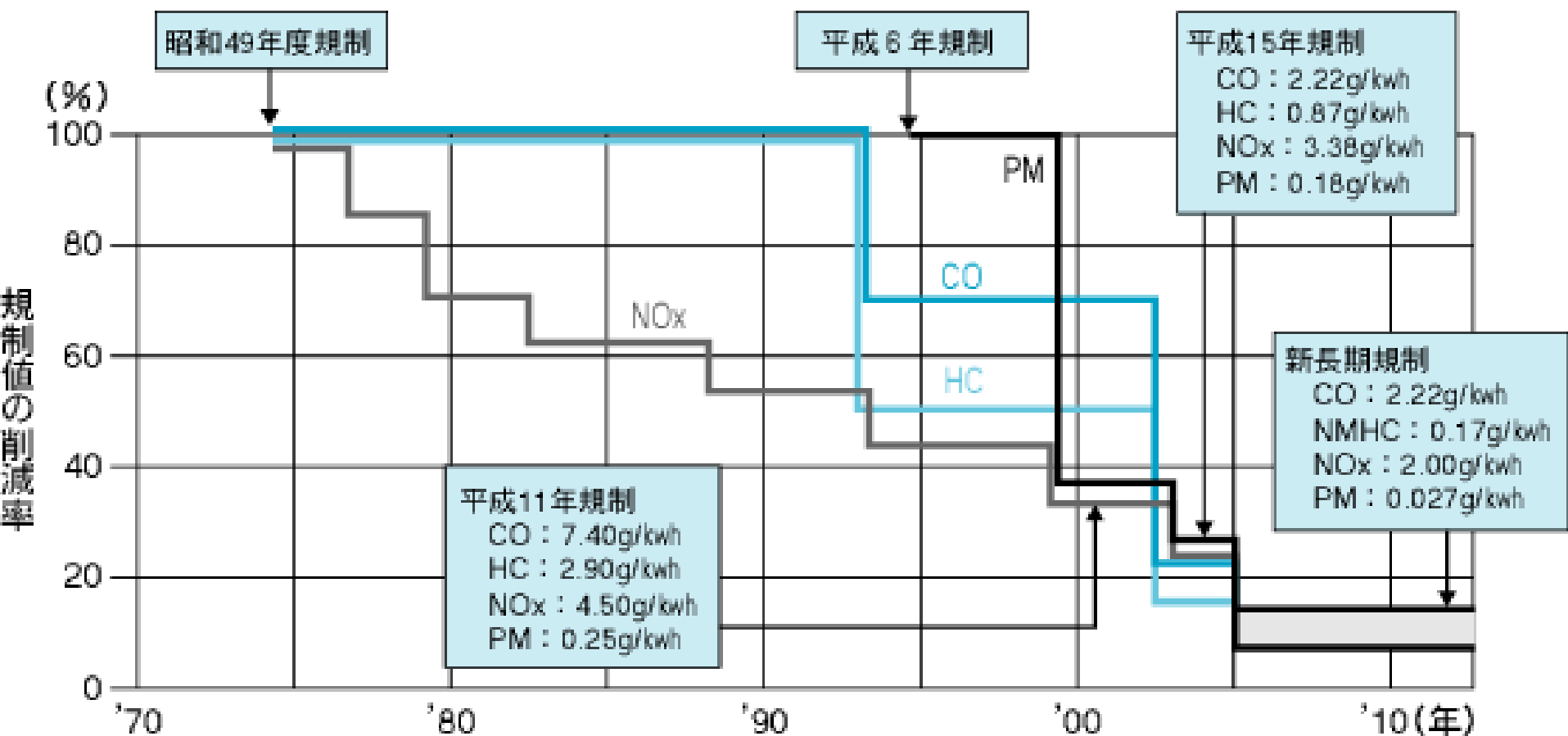
触媒燃焼開始温度：転換率が 50 % を示す温度

# 排ガス規制 — ガソリン車



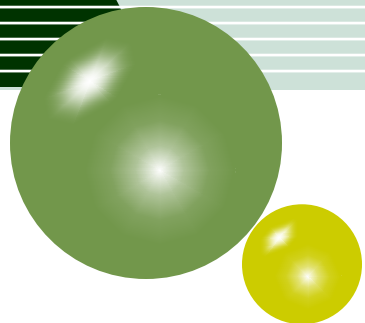
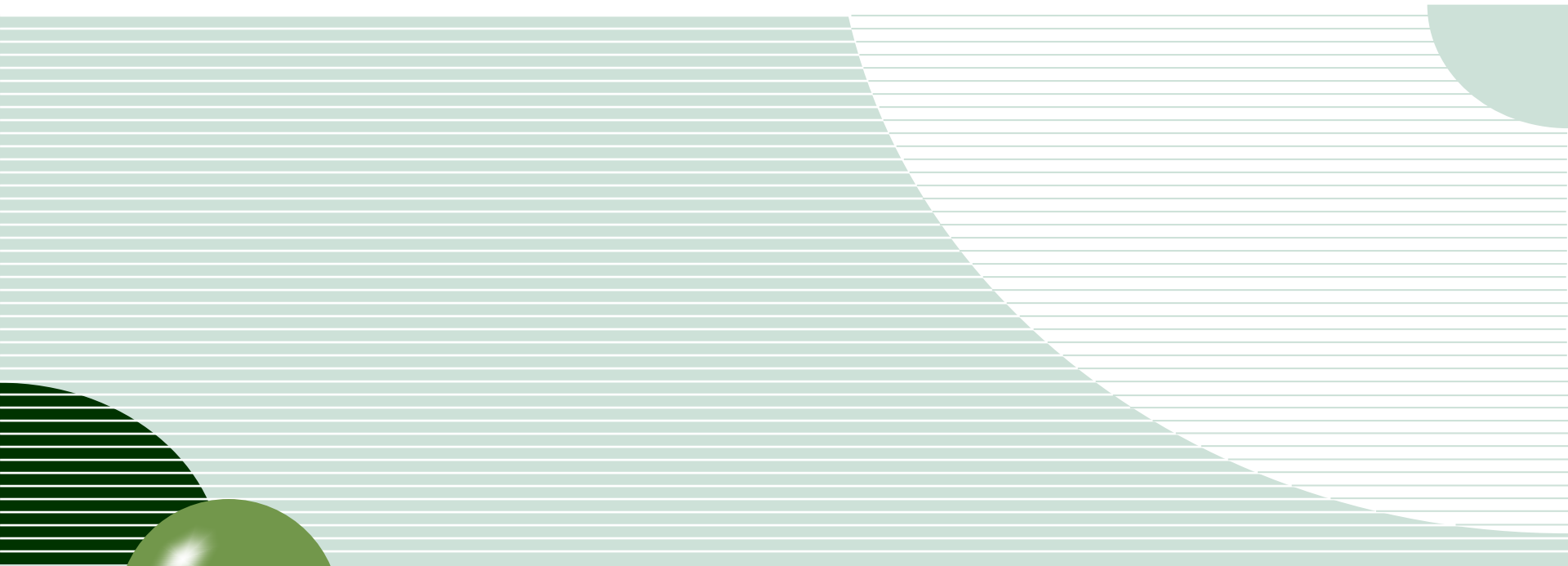


# 排ガス規制 —ディーゼル大型



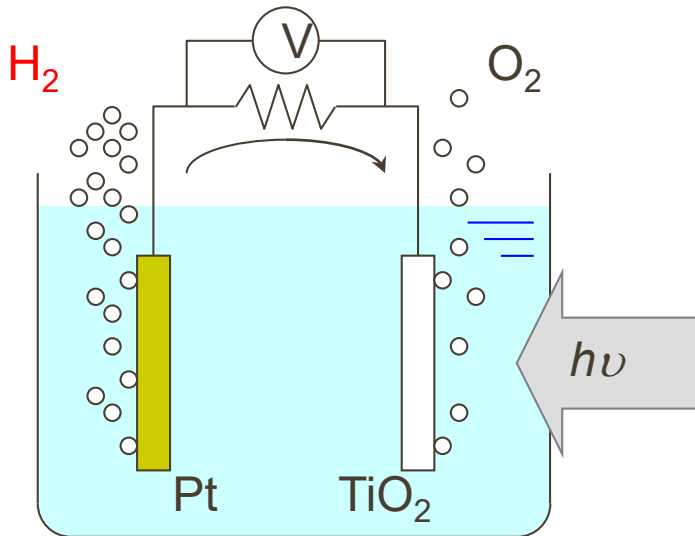


# 光触媒

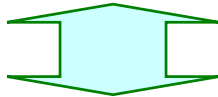


# TiO<sub>2</sub>光触媒による水素生成の発見

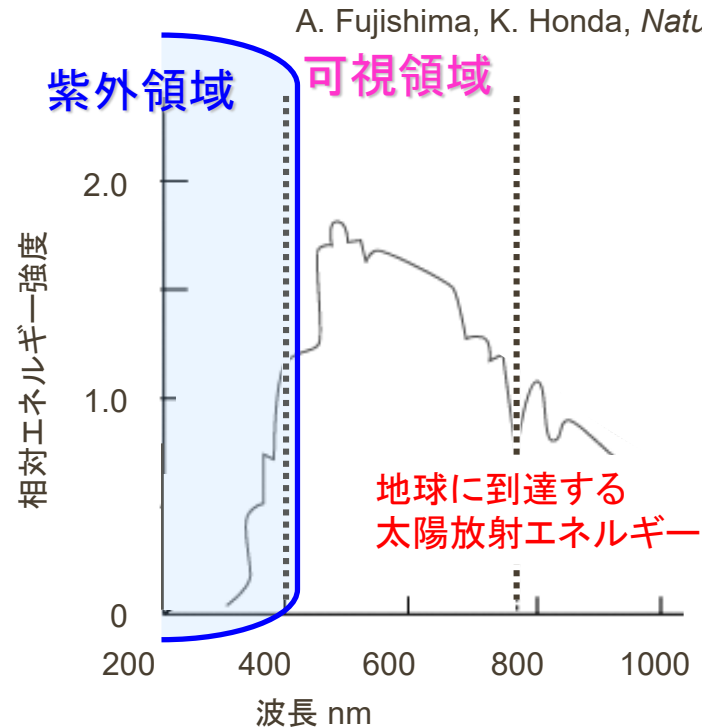
本多-藤嶋効果 : 光電気化学的な水分解による水素生成



化学的に安定・豊富な資源量

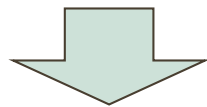


- TiO<sub>2</sub>単独では水素生成速度が極めて低い.
- 光触媒作用の発現が約410 nmよりも短い波長の紫外光を照射した場合に限定され、太陽光の利用に制限がある.
- 実用化を考慮すると、固定化(薄膜化)が望ましい.



# 光触媒の特異性

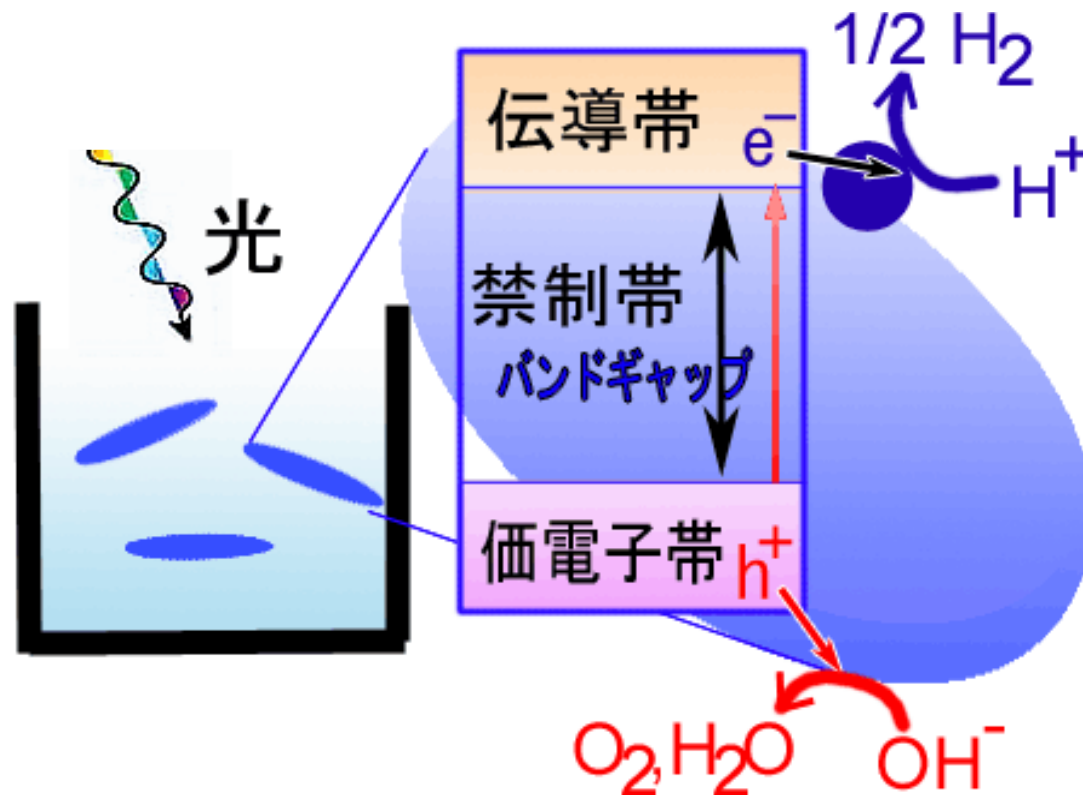
- **電子と正孔の生成**
  - 光励起はバルクの役割
- **電子+プロトン→水素生成**
  - 水素生成は表面触媒機能



- **表面機能とバルク機能の両方の制御が必要**

# 本多・藤嶋効果

# 水→水素発生



解説

光利用効率を上げることが必須

# 光触媒とはなにか

- 触媒は「それ自身は変化することなく化学反応を促進する物質」と定義
- 光触媒はこれに「光照射下で」という条件が付加
- 身近に見られる光触媒の例： 植物の光合成で重要な働きをしている葉緑素（クロロフィル）

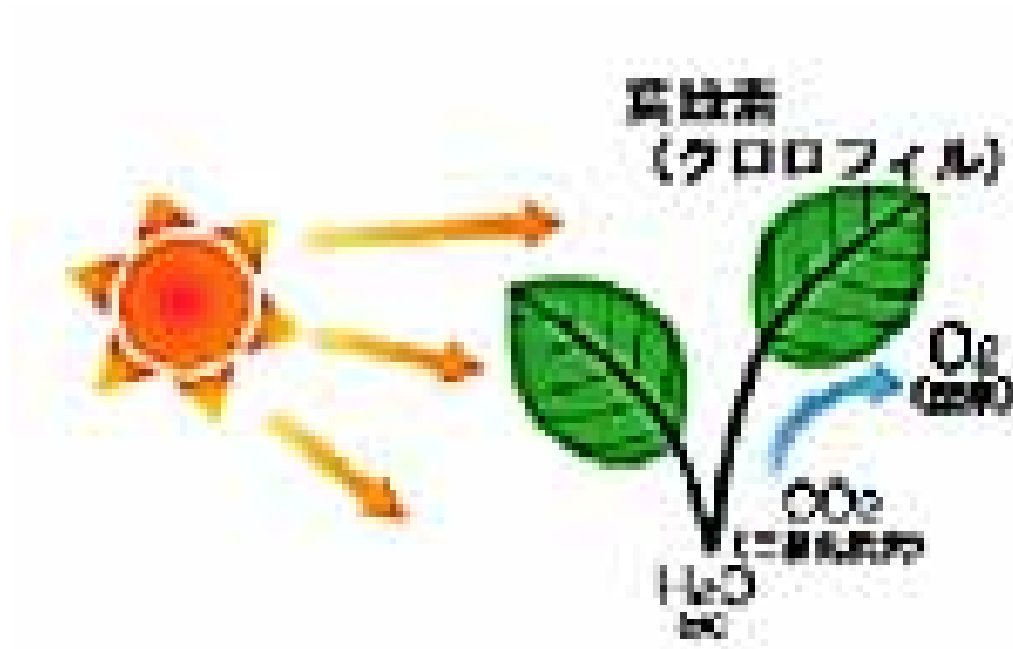
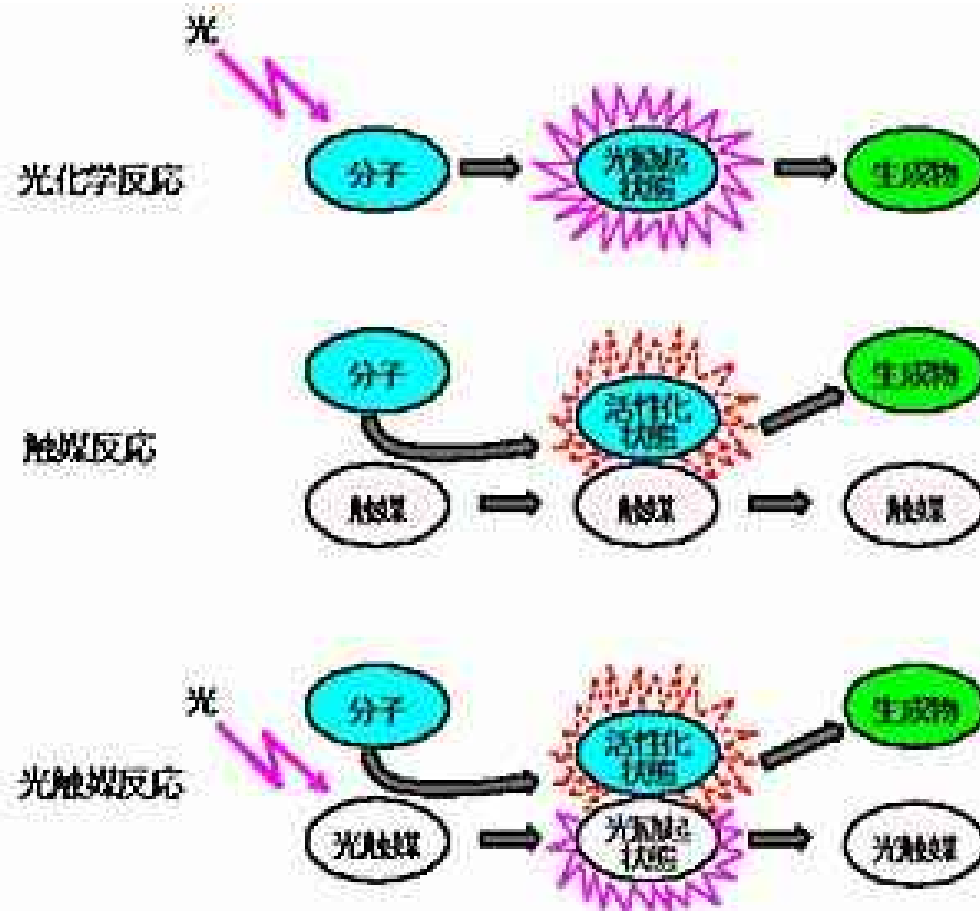


図1 植物の光合成も一種の光触媒反応

# 光によって起こる反応

- 光化学反応
- 光触媒によって起こる反応(光触媒反応)も一種の光化学反応
- 従来の光化学反応とはメカニズムが違う

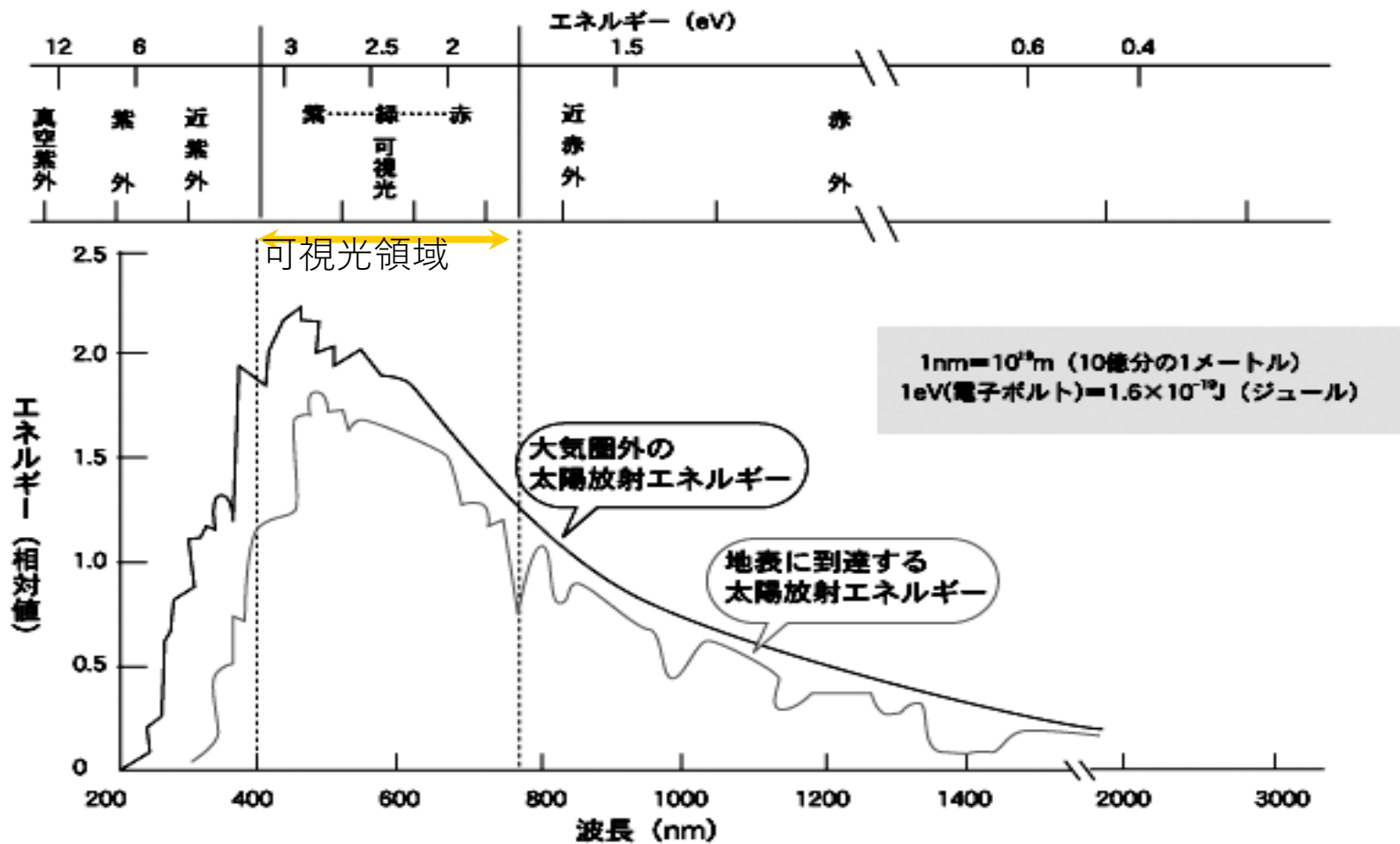




# 光のエネルギー

- 光化学反応でも光触媒反応でもすべての光が使えるわけではない
- あるエネルギー以上の光だけしか使えない
- 光のエネルギーは波長が短いほど高くなる
- 光のエネルギー(eV, 電子ボルト)  
= (プランクの定数) × (光の速度) ÷ 波長  
(nm、ナノメートル)  
= 1240 ÷ 波長 (nm)

# 太陽光



## 4. 半導体の光励起と光触媒反応

### ■ 二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ 、チタニア)

- n型半導体に属す
- 電子によって電気を通すタイプの半導体
- 酸化チタンにあるエネルギー以上の光が当たると、酸化チタンを構成している電子(価電子帯電子)が励起して、上のレベル(伝導帯)の電子になる
- これが半導体の光励起状態
- 価電子帯(下のレベル)と伝導帯のエネルギー差をバンドギャップエネルギーという
- 酸化チタン(アナターズ型)= $3.2\text{eV}$  (=約 $390\text{nm}$ )

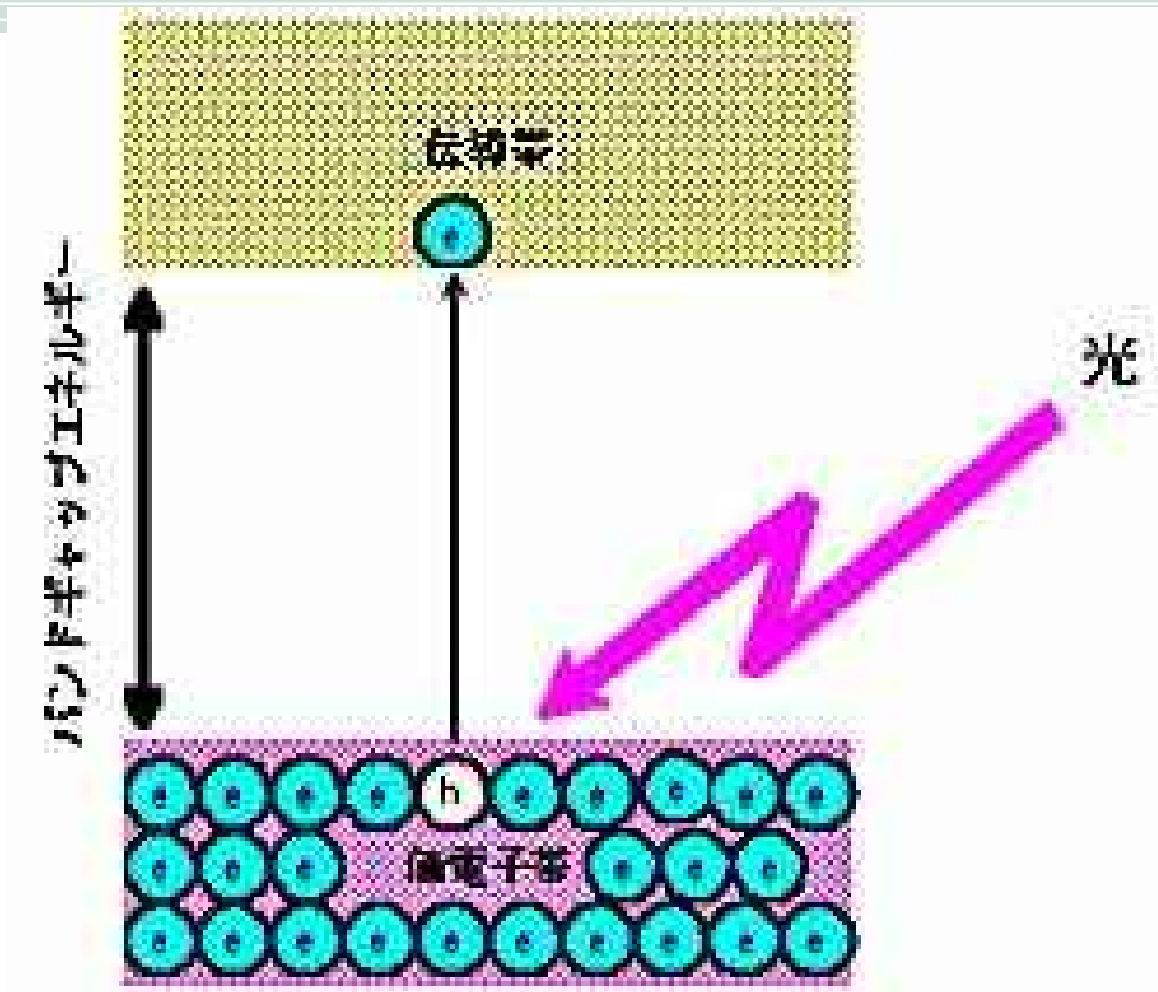


図5 光による半導体のバンドギャップ励起

表 1 金属酸化物半導体

半導体	バンドギャップ	半導体	バンドギャップ
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.2	$\text{TiO}_2(\text{rutile})$	3.0
$\text{Cu}_2\text{O}$	2.2	$\text{TiO}_2(\text{anatase})$	3.2
$\text{In}_2\text{O}_3$	2.5	$\text{SrTiO}_3$	3.2
$\text{WO}_3$	2.7	$\text{ZnO}$	<3.3
$\text{Fe}_2\text{TiO}_3$	<2.8	$\text{BaTiO}_3$	3.3
$\text{PbO}$	2.8	$\text{CaTiO}_3$	3.4
$\text{V}_2\text{O}_5$	2.8	$\text{KTaO}_3$	3.5
$\text{FeTiO}_3$	2.8	$\text{SnO}_2$	3.6
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	2.8	$\text{ZrO}_2$	5.0
$\text{Nb}_2\text{O}_3$	3.0		

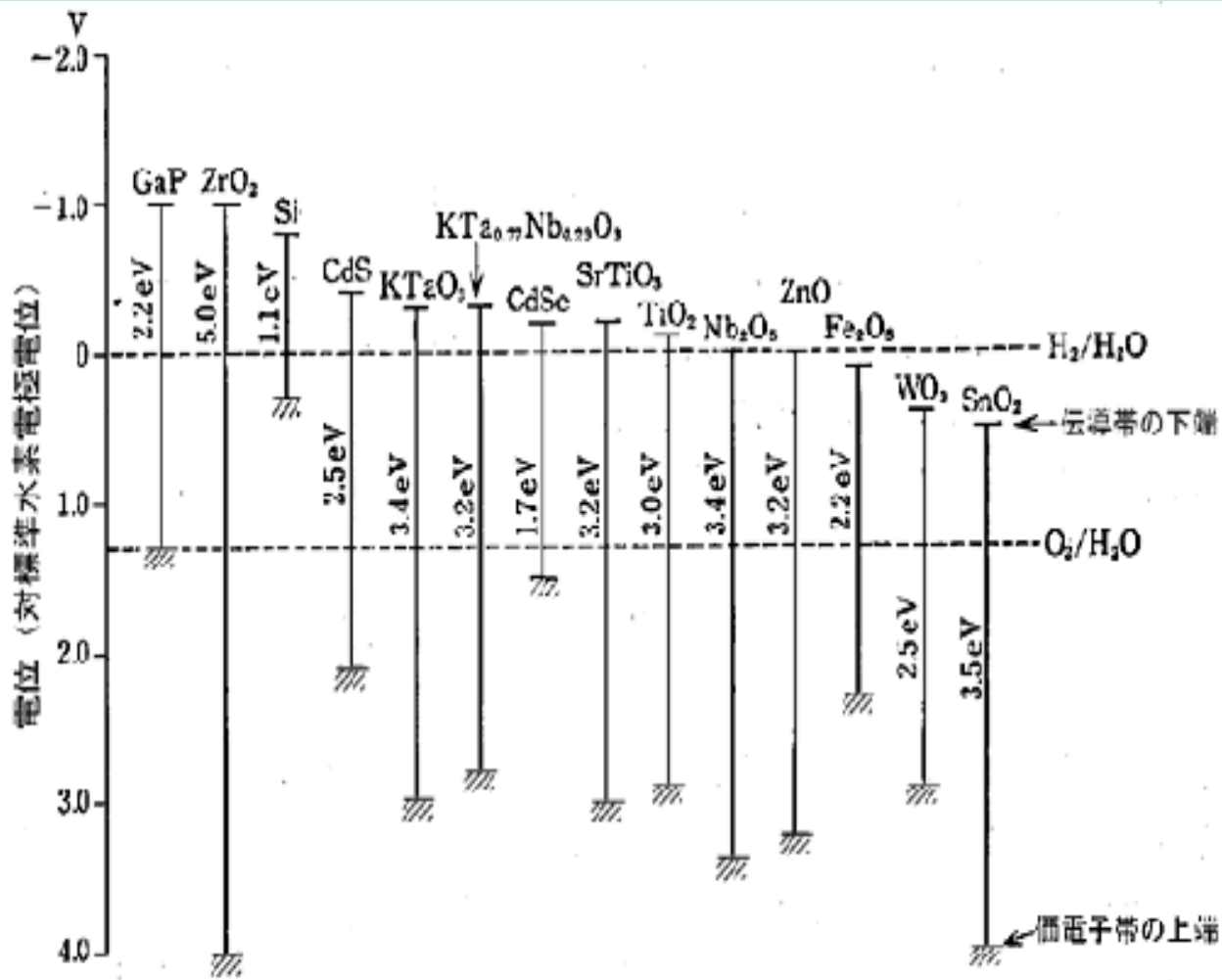
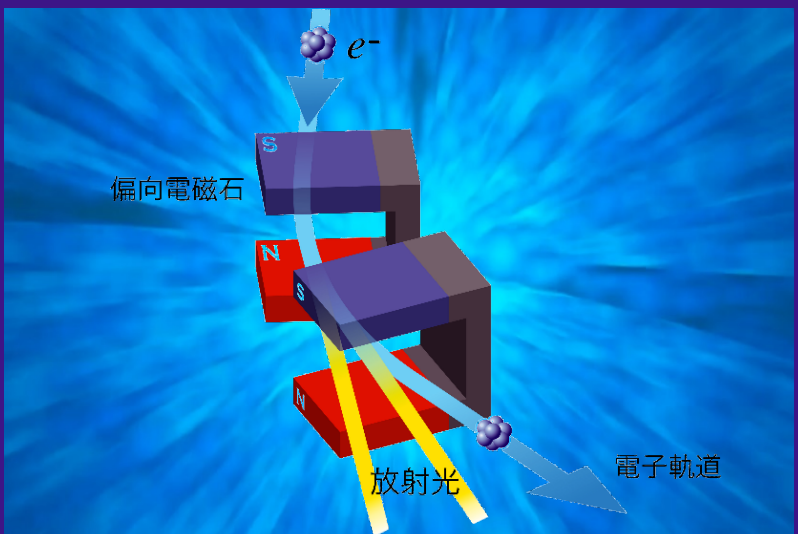


図 各酸化物、硫化物のバンドギャップ

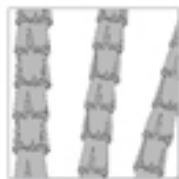
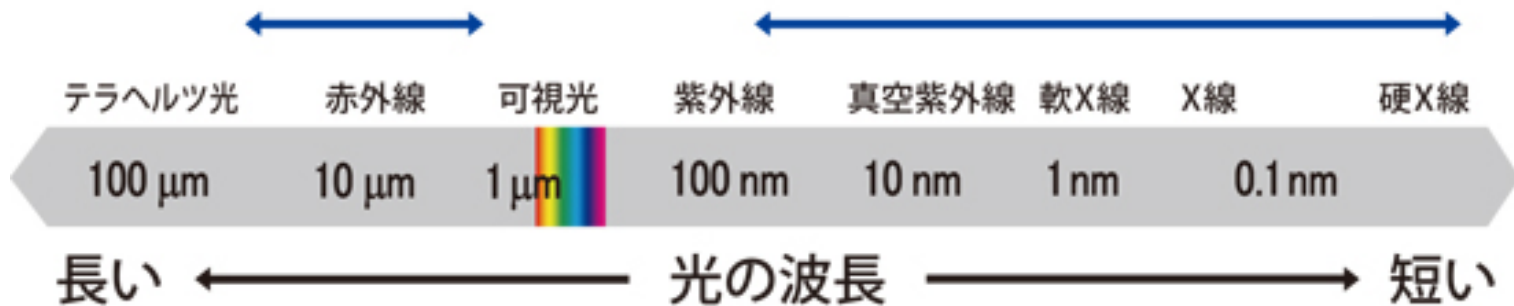


# 次世代放射光

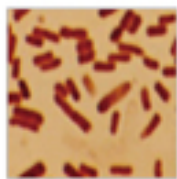
## ナノを見るひかり



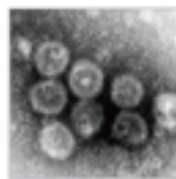
東北大学副理事 (次世代放射光計画担当)  
村松 淳司



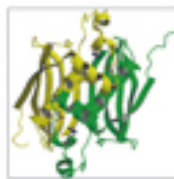
髪の毛



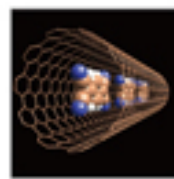
細菌



ウイルス



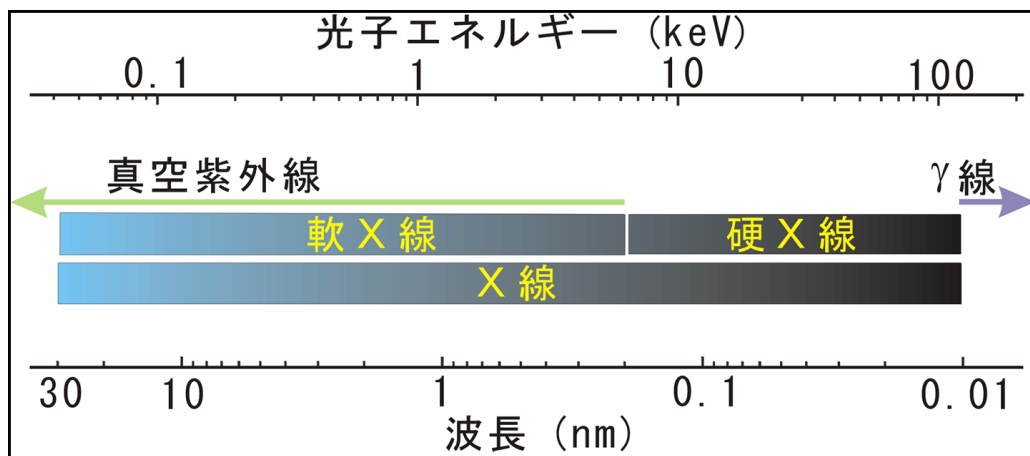
タンパク質



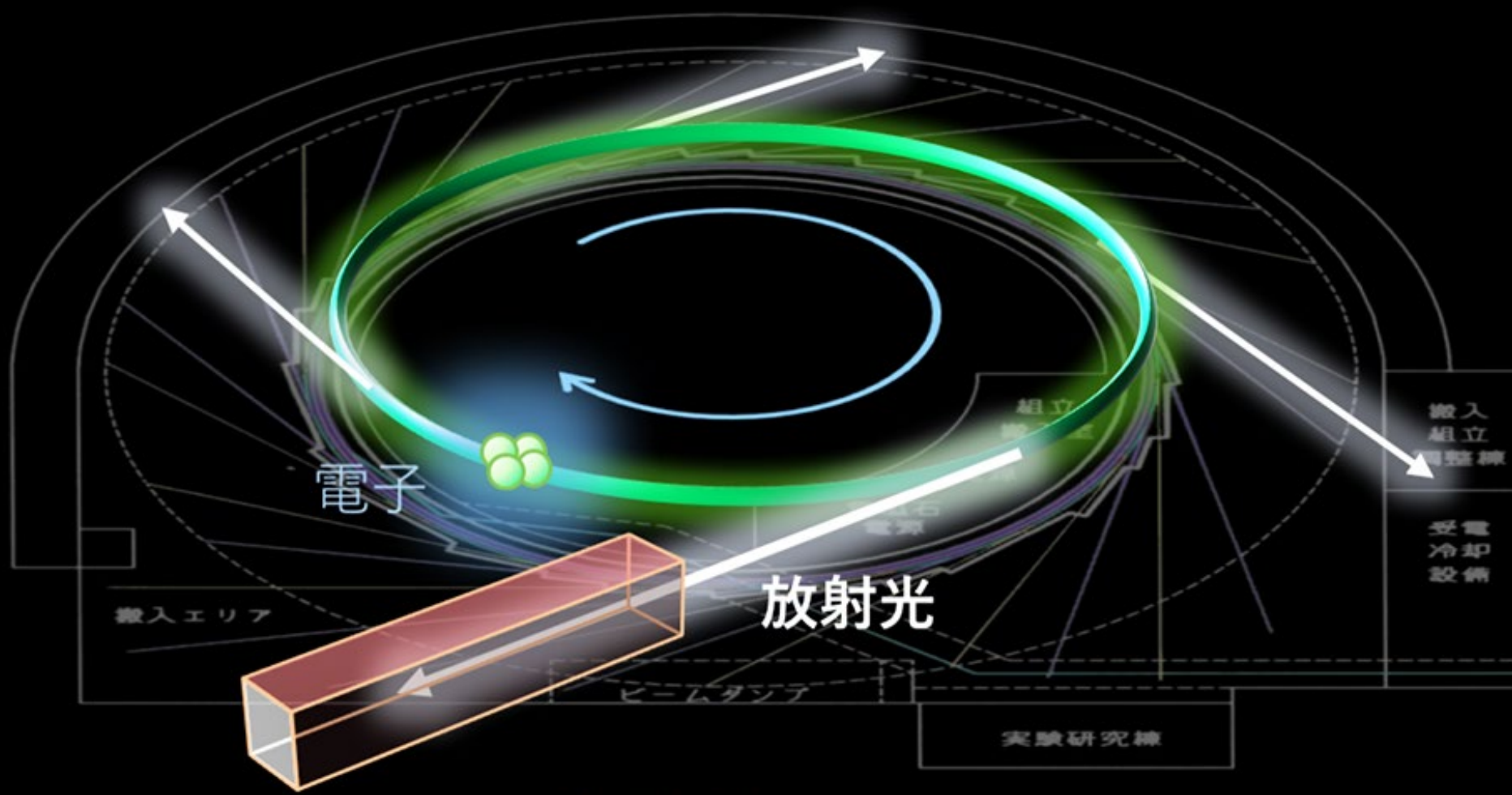
カーボン  
ナノチューブ



原子



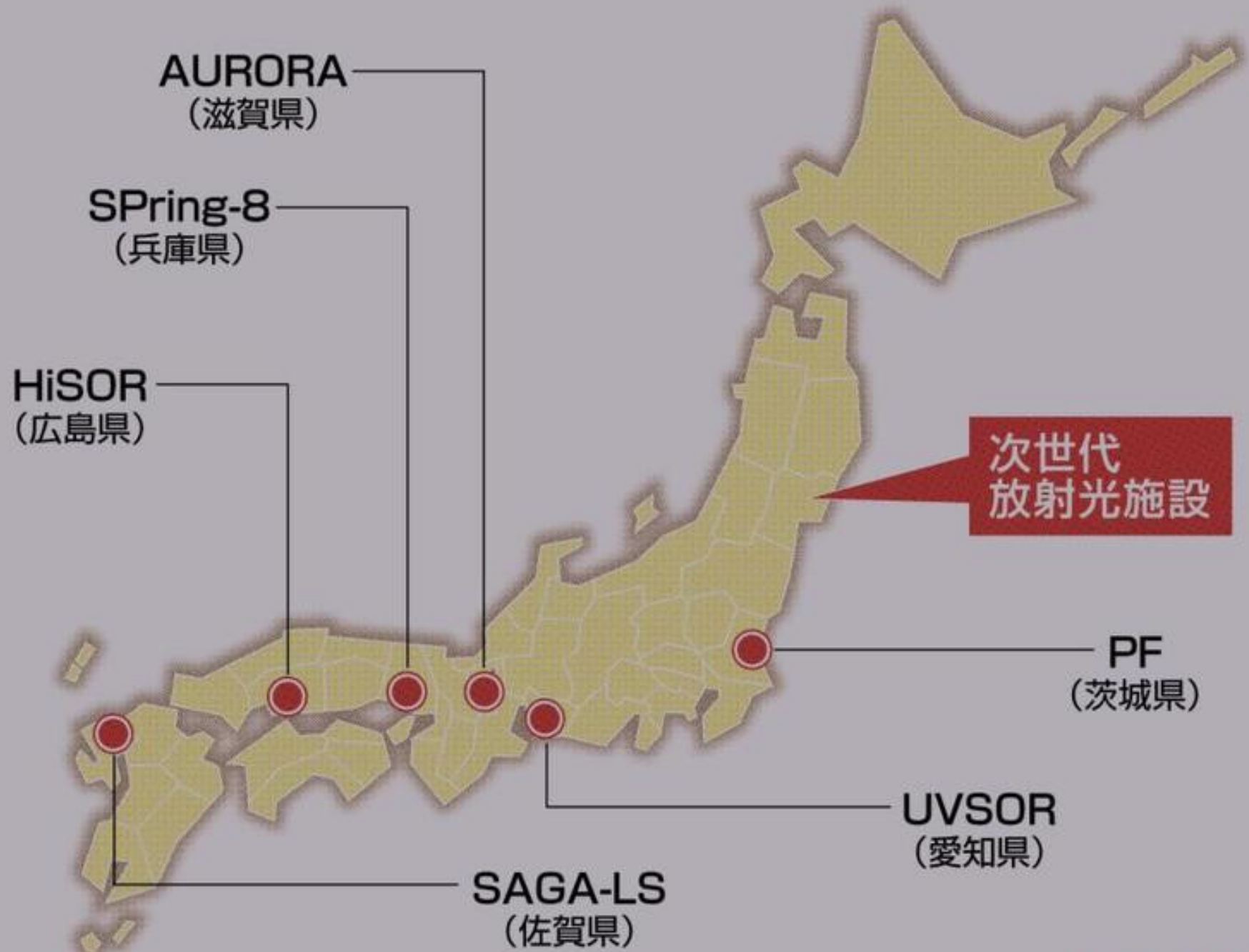




ビームライン (実験室)

275

# 国内の主な放射光施設





# SPring-8

平成9年(1997年)10月 SPring-8の供用を開始

Super Photon ring-8 GeV(80億電子ボルト)

# 2023年 「次世代放射光」が世界を変える！

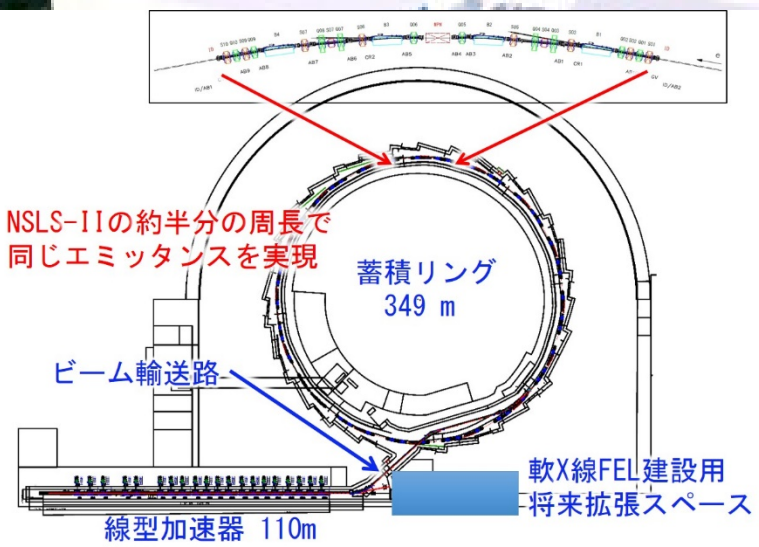
明るい、より小さなものが、はっきり見える



2023年、「次世代放射光」で、学術・産業の国際競争力が逆転する

# 世界で最もあかるくコンパクトな最先端放射光施設

電子エネルギー	2.998 GeV
蓄積電流	400 mA
周長	348.8 m
セル数	16
エミッタンス	1.1 nmrad
エネルギー拡がり	0.084 %
電子ビーム拡がり σ <sub>x</sub> @ undulator	121 μm
σ <sub>y</sub> @ undulator	5.8 μm



## 次世代放射光 東北大学青葉山新キャンパス



# 1<sup>st</sup> International Forum for Innovation in Next Generation Synchrotron Radiation (SR) 21<sup>st</sup>-23<sup>rd</sup> April, 2019

Westin Hotel Sendai and Katahira Sakura Hall, Tohoku University, Japan

## Invited International Guests:



SOLEIL Director, Jean Daillant



Stanford University, Prof. (research) Jerome Hastings



APS Director, Stephen Streiffer



PSI, Prof. Rafael Abela



ESRF Science Director, Harald Reichert



SLAC Director, Chi-Chang Kao



NLSL-II Director, John Hill



RIKEN SPring-8 Center Director, Tetsuya Ishikawa



NSRRC Director, Gwo-Huej Luo



Host; President of Tohoku University, Hideo Ohno



UC Berkeley, Prof. Roger Falcone



ALS Director, Stephen Kevan

21<sup>st</sup> April, Sunday  
17:00-18:00 SR7 University Forum

# 次世代放射光国際サミット会議 4月21日



## 東大 五神真総長のビデオ祝辞

文科省 科学技術  
学術政策局長  
松尾 泰樹

宮城県副知事  
遠藤信哉

仙台市長  
郡和子

東北経済連合会 会長  
海輪 誠



# キックオフのタベ

2019年4月21日



# 次世代放射光で何ができるのか？

期待される分野の、ほんの一例を紹介します！

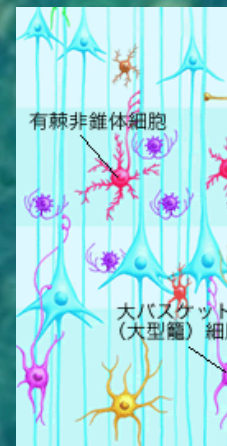
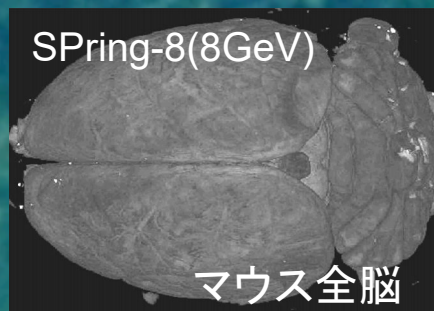


# 全脳コネクトームの可視化

先行して2015年に運用開始した  
台湾の次世代放射光施設  
TPS (3 GeV) による測定

Courtesy of Prof. Yeukuang Hwu  
Institute of Physics, Academia Sinica

マウス全脳



**SPring-8では見えなかった, 脳の超微細構造が見える!**

- 全脳の神経回路の解読:

神経科学とデータサイエンスで、脳のように自ら学習する汎用性の高いAIを開発  
違和感なく社会に溶け込むような革新的AIを開発

- 特異な脳 (A.Einsteinなど) の理解
- 統合失調症・自閉症などの神経疾患の機構を解明
- 脳に作用する薬の評価

たとえば……

# 水の特異性をミクロに解き明かす次世代放射光軟X線

## 軟X線吸収発光分光で 水が機能を支配する分野が飛躍的に発展する

人工軟骨



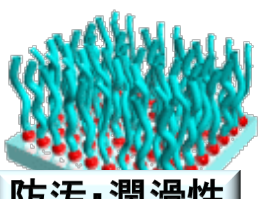
潤滑性

人工血管



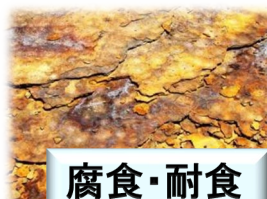
生体適合性

コーティング



防汚・潤滑性

耐候性材料



腐食・耐食

樹木の水



生命維持

融雪・凍結防止剤



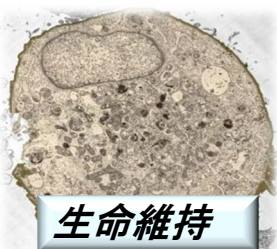
融雪・凍結防止

界面水の構造と機能の相関

溶質分析と  
錆び・めっき

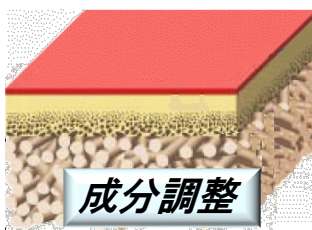
凍らない水と保存機能

細胞水



生命維持

機能化処理水



成分調整

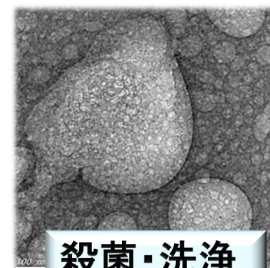
究極の水処理フィルターに  
閉じ込められた水の構造と  
複合材料の機能解析

プラズマ処理水



表面改質

ナノバブル水



殺菌・洗浄

電解アルカリ水



金属加工

各種処理水の長寿命機能の要因

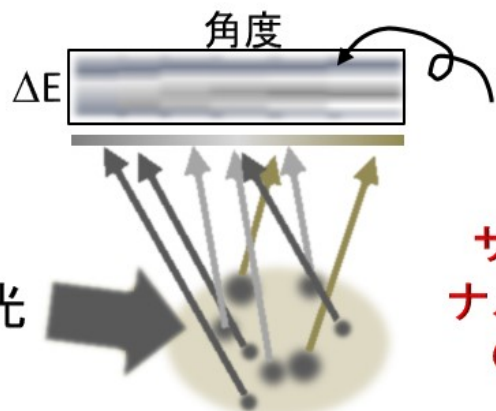
脇役の構造変化で可視化する科学から、  
主役の電子状態を可視化する科学への革新

次世代システムの特長

- 1.  $E/\Delta E > 50000$ の超高分解能
- 2. 構造と電子状態の同時取得
- 3. 20-100倍の検出効率
- 4. 100nmオーダーの顕微分光

材料・触媒科学への展開

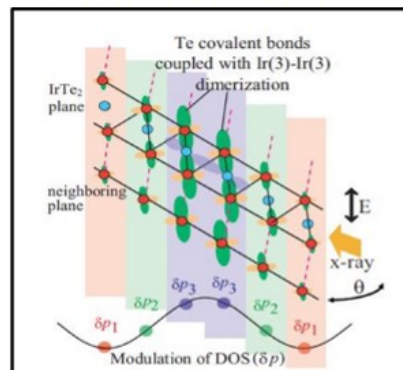
X線非弾性回折の角度情報が  
ナノ粒子、マイクロ不均一系の  
サイズ分布を解明



分光検出

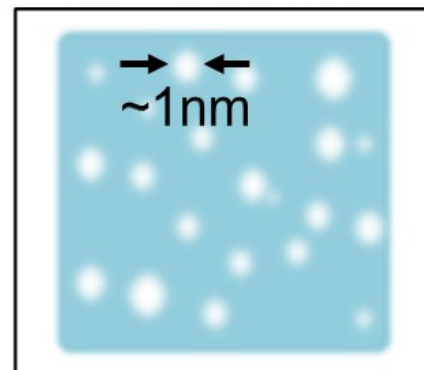
サイズに依存する  
ナノ粒子の電子状態  
の違いを可視化

光量子融合研究

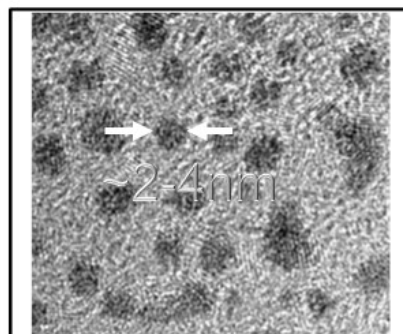


電荷・スピン秩序励起

光量子融合研究

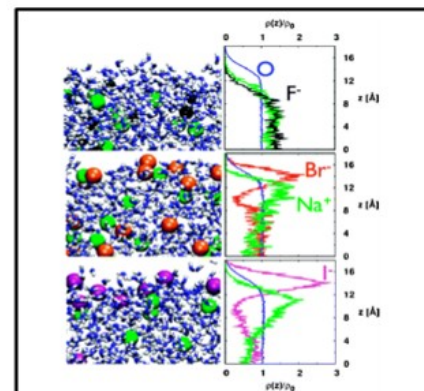


マイクロ不均一溶液科学



ナノ触媒のサイズ  
弁別電子状態観測

トヨタ共同研究

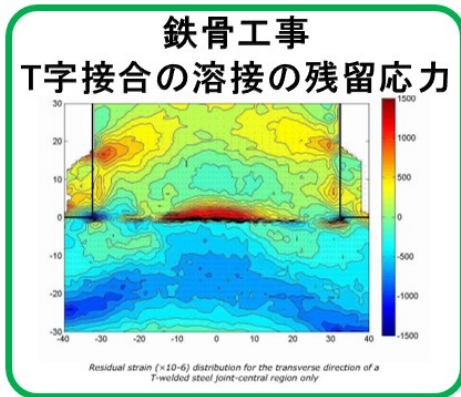


界面深さ分布観測

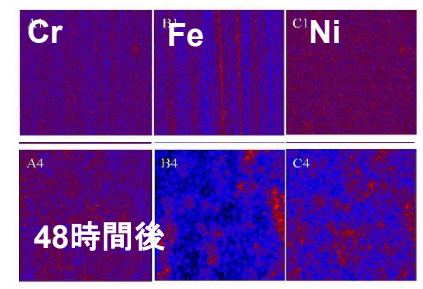
新分野創成利用課題

# 社会インフラの安全安心を支える

疲労、劣化のメカニズムを可視化し、  
耐久性、耐食性の向上と、強化技術の開発をナノでデザイン



構造材：1000°Cの水蒸気下で  
FeCrNi(Alloy33)の元素の分布  
の時間変化(米国DOE)



### コンクリート：強度を決定づける固化プロセスを可視化

Pure Ordinary Portland Cement

Ordinary Portland Cement and Polycarbonate Ether

several seconds after hydration is induced

<1 min after hydration is induced

ビル寿命の最初の数秒を放射光で捉える。超音波で浮かせたコンクリートの固化の様子を、ミリ秒の時間分解でX線回折により観測 (ESRF)

### 3Dプリンターによる 構造材の開発の強度評価

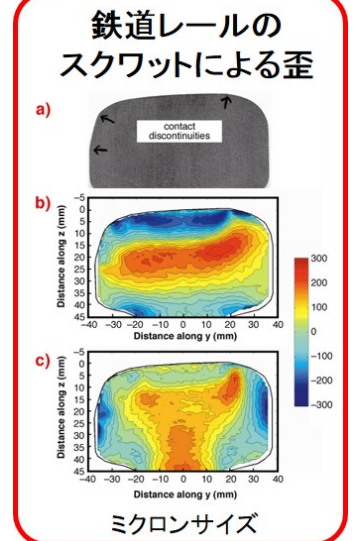
Figure 1: Characterization of the microstructural features.

欠陥の評価

Figure 4: Characterization of carbide precipitates.

元素種別分布

構造別分布



# 創薬・製剤 研究開発

## 創薬

## 製剤

高能率創薬

ターゲット、  
診断マーカー  
探索

バイオ医薬品  
抗がん剤

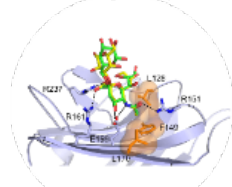
モデル生物系  
構築

不純物解析

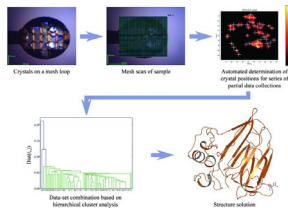
立体構造異性体などの  
多形制御

凝集状態制御

### ターゲット・タンパク質/糖鎖等の立体構造解析

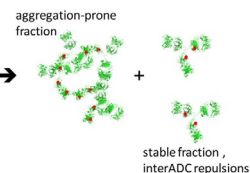


肺炎球菌が宿主生物の細胞に取り憑くのに使われるシアリダーゼ NanCの構造を解析。薬剤耐性肺炎球菌に対するワクチンと治療薬のターゲットとして検討。XRD(英Diamond)



タンパク質の微小多結晶体のハイスループット自動測定構造解析システム XRD(欧州ESRF)

### 医薬品の品質管理



リンパ芽球性白血病向けバイオ医薬品エルウィニアル-アスパラギナーゼ 酵素(製品名Erwinase)の臨床グレード品質管理。立体構造異性体の検出, SAXS(英Diamond)

薬剤の品質管理を目的として、微量不純物、残留した溶媒、目的薬剤の多形結晶等の問題がないかを精密測定 XRD(英Diamond)

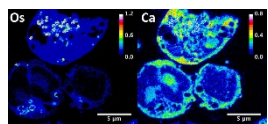
バイオ医薬品 モノクローナル 免疫グロブリンG1抗体の低分子薬との抗体-薬物複合体。水中でのコロイド不安定性を発見, SAXS(英SOLEIL)

### フラグメント・スクリーニング



フラグメント・スクリーニングのためハイスループット装置を英国 the Structure Genomics Consortium と Diamond Light Sourceが開発。浸漬～結晶化～測定～解析までの各段階を自動化、測定までのXRD(英Diamond)

### 抗がん剤開発

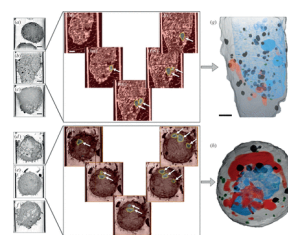


遷移金属系の抗がん剤にみられる白金抵抗性を克服した抗がん剤の開発に向けて有機オスミウム剤の卵巣がん細胞内の分布を測定、ミトコンドリアに入り込むことを発見 XRF(欧州ESRF)



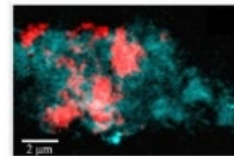
抗腫瘍活性Ga化合物の化学状態と細胞内分布の可視化 KAS, XRF (英Diamond)

### モデル生物系の開発



ヒト幹細胞の内部構造の3次元可視化などμCT(米APS)

### 診断マーカー探索



アルツハイマー病変部で酸化還元活性のある鉄元素を見だし、さらに反強磁性秩序状態にあることを発見。アルツハイマー痴呆症の初期段階でのNMR等での診断の可能性 XAS, XMCD (英Diamond)

## 放射光施設で得られる知見

他の測定によるデータ

第一原理計算

オープンイノベーション

創薬支援  
インフォマティクス

第五期科学技術基本政策

- 世界最先端の医療技術の実現による健康長寿社会の形成
- 医療産業競争力の向上
- ICT、先端技術の利活用

超スマート社会  
Society 5.0へ

etc.

**次世代放射光には無限の可能性がある！**

**そして放射光のそばには  
研究する「まち」  
リサーチコンプレックスが誕生する！**



全体設計／開発	機器設計／機器製作	機器製作／据付	メンテナンス・総合調整
---------	-----------	---------	-------------

	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	
加速器 (ライナック及び蓄積リング)	施設の調査/加速器開発						ファーストビーム	
	蓄積リングの磁石セル試作	入射器 (ライナック) 製作				(据付・調整)		
		蓄積リング製作			(据付・調整)			
		ライナック・蓄積リング輸送系						
	制御・安全装置							
ビームライン (3～5本)								
基本建屋								
ビームライン (5～7本)								
研究準備交流棟	研究者の実験準備・実験検証や異分野を含む産学の交流・融合促進等の機能を有し、施設の顔となる建屋							
整備用地								